

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE A TEORIE TECHNOLOGICKÝCH POCHODŮ

Optimalizace obsahu Cs a Na promotoru ve směsném Co-Mn-Al oxidu

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc.Svatopluk Michalik
Vedoucí práce: Prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.
Konzultant: Ing. Kateřina Karásková, Ph.D.

2012

VŠB-TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA
FACULTY OF METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY AND THEORY OF TECHNOLOGIC
PROCESES

**Optimization of Cs and Na promoter content in Co-Mn-Al mixed
oxide**

DIPLOMA THESIS

Author: Bc.Svatopluk Michalik
Supervisor: Prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.
Consultant: Ing. Kateřina Karásková, Ph.D.

2012

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Svatopluk Michalik**
Studijní program: N3909 Procesní inženýrství
Studijní obor: 2807T004 Chemické inženýrství
Téma: **Optimalizace obsahu Cs a Na promotoru ve směsném Co-Mn-Al oxidu**
Optimization of Cs and Na promoter content in Co-Mn-Al mixed oxide

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše řešené problematiky
2. Příprava katalyzátorů s různým obsahem promotorů Cs a Na impregnací Co-Mn-Al směsného oxidu
3. Experimentální porovnání katalytické aktivity připravených katalyzátorů pro rozklad oxidu dusného
4. Charakterizace katalyzátorů vybranými fyzikálně-chemickými metodami
5. Zhodnocení naměřených dat

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] MROSS, W. D. Alkali doping in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 1983, vol. 25, no. 4, s. 591–637.
- [2] KARÁSKOVÁ, K. – OBALOVÁ, L. – JIRÁTOVÁ, K. – KOVANDA, F. Effect of promoters in Co-Mn-Al mixed oxide catalyst on N₂O decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 160, no. 2, s. 480–487.
- [3] XUE, L. – HE, H. – LIU, C. – ZHANG, C. – ZHANG, B. Promotion effects and mechanism of alkali metals and alkaline earth metals on cobalt-cerium composite oxide catalysts for N₂O decomposition. *Environmental Science and Technology*, 2009, vol. 43, no. 3, s. 890–895.
- [4] OHNISHI, C. – ASANO, K. – IWAMOTO, S. – CHIKAMA, K. – INOUE, M. Alkali-doped Co₃O₄ catalysts for direct decomposition of N₂O in the presence of oxygen. *Catalysis Today*, 2007, vol. 20, no. 2, s. 145–150.

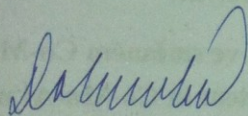
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.**

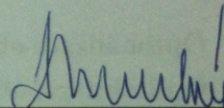
Konzultant diplomové práce: **Ing. Kateřina Karásková, Ph.D.**

Datum zadání: 15.11.2011

Datum odevzdání: 20.04.2012



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Ludovit Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 5. Obsah DP |
| 2. Zásady pro vypracování DP | 6. Textová část DP |
| 3. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 7. Seznam použité literatury |
| 4. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 8. Přílohy |

ad 1) Titulním listem je originál zadání DP, který student obdrží na své oborové katedře.

ad 2) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za titulním listem.

ad 3) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 4) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 5) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 6) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 8).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 7) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 8) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

IV.

Diplomová práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2011/2012.

Ostrava 15. 11. 2011

Prof. Ing. Eudovít Dobrovský, C.Sc., Dr.h.c.
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřisežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě

.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

ABSTRAKT

V rámci diplomové práce byla připravena impregnační metodou sada Co-Mn-Al směsných oxidů (mol. poměr Co:Mn:Al = 4:1:1) modifikovaných různým množstvím sodíku a cesia. Vzorky byly charakterizovány chemickou analýzou, fyzikální adsorpcí dusíku, rentgenovou práškovou difrakcí, elektronovou skenovací mikroskopií, teplotně programovanou redukcí vodíkem a testovány pro katalytický rozklad oxidu dusného. Byla provedena měření teplotní závislosti konverze N_2O v teplotním rozmezí 270-450°C v inertním plynu a dále byl zkoumán vliv kyslíku, vodní páry a oxidu dusnatého ve vstupní směsi na konverzi oxidu dusného. Měření potvrdily inhibiční vliv kyslíku, vodní páry a oxidu dusnatého na rychlost rozkladu oxidu dusného. Bylo zjištěno, že vyšší konverze N_2O byly dosaženy v přítomnosti katalyzátorů modifikovaných Cs. Dále byl sledován vliv kalcinační teploty a druh soli ($CsNO_3$, Cs_2CO_3) použitý při impregnaci Co-Mn-Al směsného oxidu. Bylo zjištěno, že kalcinační teplota nemá na dosažené konverze N_2O významný vliv. Vyšší konverze N_2O v přítomnosti kyslíku, vodní páry a oxidu dusnatého bylo dosaženo na Co-Mn-Al směsném oxidu impregnovaném roztokem Cs_2CO_3 .

Klíčová slova:

N_2O , katalytický rozklad, Cs, Na, promotor, směsný oxid

ABSTRACT

In the scope of this diploma thesis there was prepared a set of Co-Mn-Al mixed oxides (molar ratio Co:Mn:Al = 4:1:1), modified by various quantity of sodium and cesium, by impregnation method. Samples were characterized by chemical analysis, physical adsorption of nitrogen, ray powder diffraction, electron scanning microscopy, temperature-programmed reduction by hydrogen and were also tested for catalytic decomposition of nitrous oxide. There were made measurements of temperature dependence on N₂O conversion in the temperature range 270-450°C in inert gas and further there was examined the influence of oxygen, water vapour and nitric oxide in the feed on conversion of nitrous oxide. The measurements confirmed the inhibition of oxygen, water vapour and nitric oxide on the reaction rate of N₂O decomposition. It was discovered that a higher conversion of N₂O was reached in the presence of catalysts modified by Cs. Further there was observed the influence of calcination temperature and type of salt (CsNO₃, Cs₂CO₃) used in impregnation of Co-Mn-Al mixed oxide. It was discovered that the calcination temperature doesn't have a significant influence on obtained conversion of N₂O. Higher conversion of N₂O presence of oxygen, water vapor and nitric oxide was achieved by the Co-Mn-Al mixed oxide impregnated Cs₂CO₃ solution.

Keywords:

N₂O, catalytic decomposition, Cs, Na, promoter, mixed oxide

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval své vedoucí diplomové práce Prof. Ing. Lucii Obalové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, konzultace a věnovaný čas. Taktéž bych rád poděkoval své konzultantce Ing. Kateřině Karáskové Ph.D. za konzultace a cenné rady k měřením. A také všem, kteří se podíleli na přípravě katalyzátorů a jejich analýze.

Práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, číslo projektu SP 2012/25 (Experimentální studium anorganických heterogenních soustav).

OBSAH

1	ÚVOD.....	12
2	CÍL PRÁCE.....	13
3	TEORETICKÁ ČÁST – LITERÁRNÍ REŠERŠE.....	14
3.1	Katalytický rozklad N_2O	14
3.2	Kinetika katalytického rozkladu N_2O	27
3.3	Patentová rešerše.....	29
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
4.1	Příprava vzorků.....	32
4.1.1	Příprava směsného oxidu Co-Mn-Al.....	32
4.1.2	Příprava impregnovaných katalyzátorů.....	32
4.2	Charakterizace katalyzátorů	33
4.2.1	Chemické složení a analýza porézní struktury katalyzátorů	33
4.2.2	Teplotně programovaná redukce.....	34
4.2.3	Rentgenová difrakční analýza.....	34
4.2.4	Skenovací elektronová mikroskopie	35
4.3	Aparatura pro katalytický rozklad N_2O	36
4.4	Aktivita katalyzátorů.....	38
4.4.1	Aktivita katalyzátoru v inertní atmosféře	39
4.4.2	Aktivita katalyzátoru v procesních podmínkách.....	39
5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	41
5.1	Charakterizace katalyzátorů	41
5.1.1	Chemické složení a analýza porézní struktury katalyzátorů	41
5.1.2	Teplotně programovaná redukce.....	41
5.1.3	Rentgenová difrakční analýza.....	43
5.1.4	Skenovací elektronová mikroskopie	43
5.2	Katalytický rozklad N_2O	47
5.2.1	Měření v inertním plynu	47
5.2.2	Měření v procesních podmínkách	53
6	ZÁVĚR.....	60
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	62
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	66
	SEZNAM TABULEK	67

1 ÚVOD

V posledním desetiletí zájem o oxid dusný roste, poněvadž byla potvrzena jeho účast na likvidaci ozónové vrstvy ve stratosféře a také na skleníkovém efektu [1]. Negativní dopad oxidu dusného na životní prostředí vyplývá z jeho dlouhodobé životnosti (cca 130) let a jeho schopnosti absorbovat infračervené záření ze země [2]. Molekula oxidu dusného pronikne až do stratosféry, kde je fotochemicky oxidována na oxid dusnatý, který je pro ozonovou vrstvu škodlivý. Odhaduje se, že celkový vliv oxidu dusného představuje asi 6% antropogenního příspěvku ke skleníkovému efektu [3].

Emise oxidu dusného pocházejí jak z přírodních zdrojů, tak i z lidské činnosti, příkladem je výroba kyseliny adipové a kyseliny dusičné [4]. Odhad nárůstu oxidu dusného v atmosféře je 0,2% ročně [5]. Chemické procesy spojené s výrobou a používáním kyseliny dusičné a fluidní spalování jsou dva hlavní zdroje oxidu dusného a jejich příspěvek na celkových emisích oxidu dusného činí 20% [6]. Odpovědní členové průmyslové výroby se zavázali do roku 2012 snížit emise skleníkových plynů o nejméně 5-8% [7]. Z celkových emisí oxidu dusného do atmosféry ($20 \text{ Mt N}_2\text{O.rok}^{-1}$) tvoří 65% oxid dusný vznikající přirozenými procesy v přírodě, které jsou na lidské činnosti nezávislé [3]. Největším zdrojem emisí oxidu dusného v chemickém průmyslu je výroba kyseliny dusičné s 400 kt oxidu dusného ročně celosvětově [8]. V tabulce 1 můžeme vidět rozdělení antropogenních zdrojů oxidu dusného. Největším zdrojem oxidu dusného jsou „hnojené půdy“, což je zemědělská činnost. Tam ovšem můžeme produkci oxidu dusného těžko omezit.

Tabulka 1- Antropogenní zdroje N_2O (převzato z lit. [9])

ZDROJ	EMISE N_2O (kt/rok)	Procentuální podíl (%)
Výroba kyseliny adipové	370-550	5-8
Výroba kyseliny dusičné	280-370	4-8
Výroba glyoxalu	100	-
Hnojené půdy	1000-2200	4-45
Spalovací procesy stacionární	190-520	4-10
Spalovací procesy mobilní	400-850	4-15
Spalování biomasy	500-1000	10-20

Pro snížení emisí oxidu dusného z průmyslových zdrojů se jeví jako vhodná metoda katalytický rozklad N_2O a selektivní katalytické redukce N_2O . V minulých letech bylo zjištěno, že alkalické promotory umožňují zvýšit rychlost katalytického rozkladu N_2O [3].

2 CÍL PRÁCE

Hlavním cílem této diplomové práce bylo optimalizovat obsah cesia a sodíku impregnovaného na směsném oxidickém katalyzátoru Co-Mn-Al (molární poměr 4:1:1) tak, aby jeho účinnost pro katalytický rozklad N_2O byla co nejvyšší.

Díličími cíly bylo:

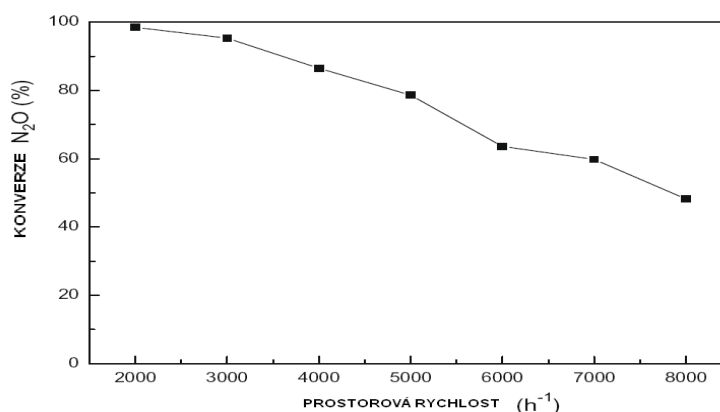
- zpracovat literární rešerši,
- připravit katalyzátory s různým obsahem promotorů Cs a Na impregnací Co-Mn-Al směsného oxidu,
- experimentálně porovnat katalytické aktivity připravených katalyzátorů pro rozklad oxidu dusného v inertním plynu a v simulovaném odpadním plynu z výroby HNO_3
- vyhodnotit naměřená data

3 TEORETICKÁ ČÁST – LITERÁRNÍ REŠERŠE

3.1 Katalytický rozklad N_2O

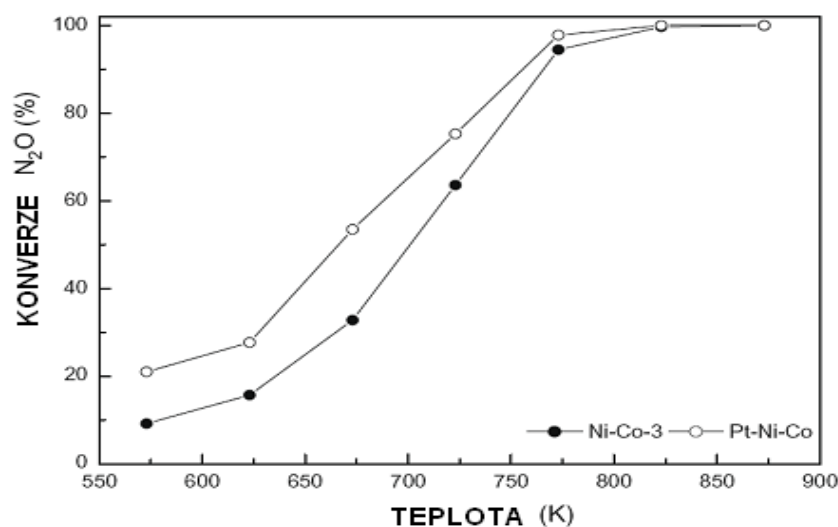
Jako nejvhodnější způsob snížení emisí oxidu dusného z chemických výrob a ze spalovacích procesů se zdá být katalytický rozklad N_2O a selektivní katalytická redukce N_2O [10]. Bylo vynaloženo mnoho úsilí na vývoj katalyzátorů na efektivní odstranění oxidu dusného z koncových plynů, které by pracovaly za ekonomicky přijatelných podmínek tzn. při nízkých teplotách pod 400°C . Nejčastěji jsou jako katalyzátory voleny oxidy kovů, směsné oxidy kovů, perovskity, směsné oxidy připravené z hydrotalcitů a zeolity s přechodnými kovy. Nevýhodou oxidů kovů je ovšem jejich malý vnitřní povrch [11]. Mnoho katalyzátorů bylo zveřejněno jako vysoce aktivních pro rozklad oxidu dusného, nicméně většina z nich není dostatečně stabilní v procesních podmínkách, kdy vstupní směs obsahuje kyslík, vodní páru, oxid dusnatý a uhlovodíky, protože reakce je těmito plyny silně inhibována [12].

Autoři Yanhui Wang a kol. [13] zveřejnili studii, kde na katalyzátor z voštinové keramiky byl impregnován Ni a Co, tento katalyzátor měl dobrou účinnost. Studie také ukázala, že zvýšení počtu opakování impregnace má příznivý vliv na aktivitu katalyzátoru. K měření byl použit reaktor o průměru 10 mm a délce 400 mm z nerez oceli. Závislost konverze oxidu dusného na prostorové rychlosti je možno vidět na obrázku 1. K měření v inertním plynu byla zvolena prostorová rychlost 6000 h^{-1} . Dále bylo zjištěno, že přidáním malého množství platiny aktivita katalyzátoru při nižších teplotách stoupla, toto můžeme vidět na obrázku 2.



Obrázek 1- Závislost konverze N_2O na prostorové rychlosti Ni-Co-3 (převzato z lit. [13])

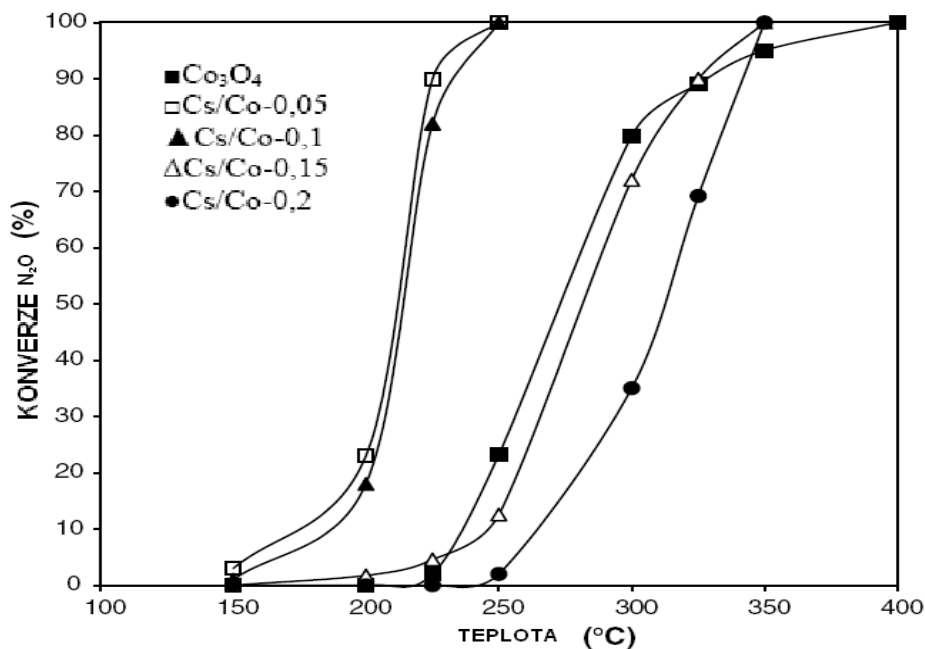
Podmínky: 1,5%obj. N₂O v N₂, 450°C



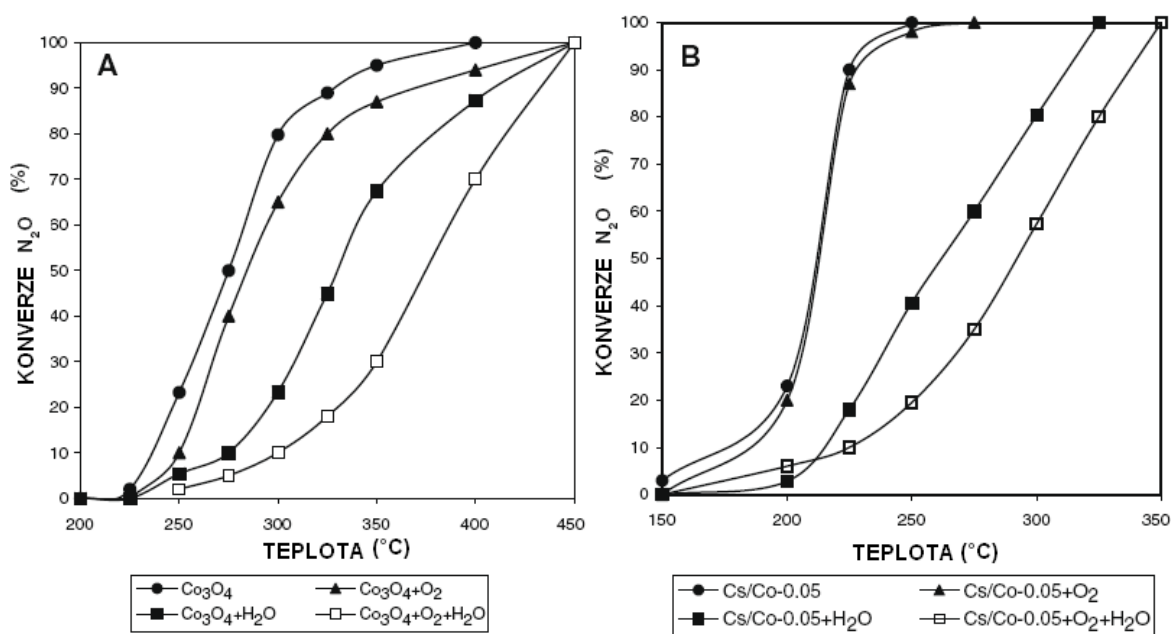
Obrázek 2- Teplotní závislost konverze N₂O na složení katalyzátorů (převzato z lit. [13])
Podmínky: 1,5%obj. N₂O v N₂, GHSV=6000h⁻¹

Nayeem Pasha a kol. [14] uveřejnili v roce 2008 studii, ve které se zaměřili na spinelový typ katalyzátoru Co₃O₄ impregnovaný cesiem. Rozdíly v aktivitě mezi katalyzátory s různým obsahem cesia a bez něj jsou znázorněny na obrázku 3, kde máme danou konverzi oxidu dusného vůči teplotě. Vzorky byly testovány při průtoku 60 ml/min v teplotním rozsahu 150 až 400°C a ve vstupním proudu měli 2500 ppm oxidu dusného. Hmotnost katalyzátoru v reaktoru byla 0,5 g. Neimpregnovaný katalyzátor zde vykazuje poměrně nízké konverze při teplotách nižších než 300°C a konverze 100% bylo dosaženo až při 400°C. Impregnace cesiem vedla k zvýšení konverze při nižší teplotě pouze při molárním poměru Cs/Co 0,05-0,1, kde katalyzátor dosáhl 100% konverze již při 250°C. Ovšem zvýšení tohoto poměru vedlo opět k snížení konverze při nižších teplotách. Katalyzátor také podrobili měření rozkladu N₂O při procesních podmínkách, kdy v nástřiku byly 2% objemové vodní páry a 4% objemové kyslíku. Závislost konverze na teplotě při daném složení vstupního proudu je možné vidět na obrázku 4. Graf A na obrázku 4 nám ukazuje konverzi N₂O na neimpregnovaném katalyzátoru. Aktivita katalyzátoru po přidání kyslíku do vstupního proudu lehce klesla. Značně klesla přidáním vodní páry do vstupního proudu. Připuštěním kyslíku a vodní páry do vstupní směsi najednou je inhibice reakce výrazná a 100% konverze oxidu dusného se dosáhne až při 450°C. Graf B na obrázku 4 nám

zobrazuje závislost konverze oxidu dusného na teplotě, k měření byl v tomto případě zvolen katalyzátor o poměru $Cs/Co = 0,05$. Opět je možno pozorovat výraznou inhibici, jakmile je ve vstupní směsi vodní pára a také směs vodní páry s kyslíkem. Kyslík samotný ve vstupní směsi snížil konverzi minimálně.



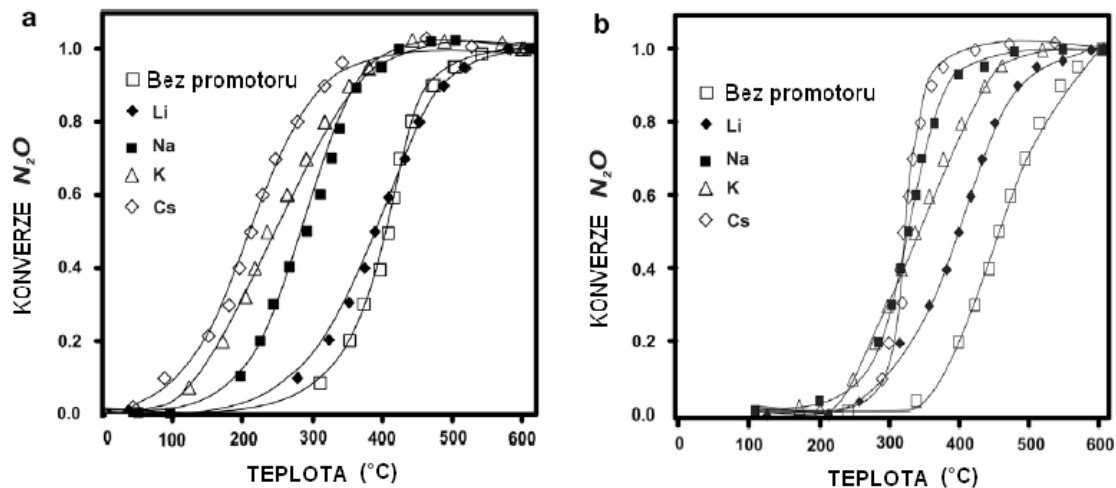
Obrázek 3- Závislost konverze N_2O na teplotě při různém poměru Cs/Co (převzato z [14])
Podmínky: 2500 ppm N_2O v He, průtok 60 ml/min, 0,5 g katalyzátoru



Obrázek 4- Závislost konverze N_2O na teplotě za procesních podmínek (převzato z [14])
Podmínky: 2500 ppm N_2O v He, průtok 60 ml/min, 0,5 g katalyzátoru

Alkalické kovy se poměrně často používají jako promotory. V práci Pawla Stelmachowskeho [15] byla porovnávána aktivita jednotlivých alkalických kovů, které byly nanášeny na Co_3O_4 katalyzátor.

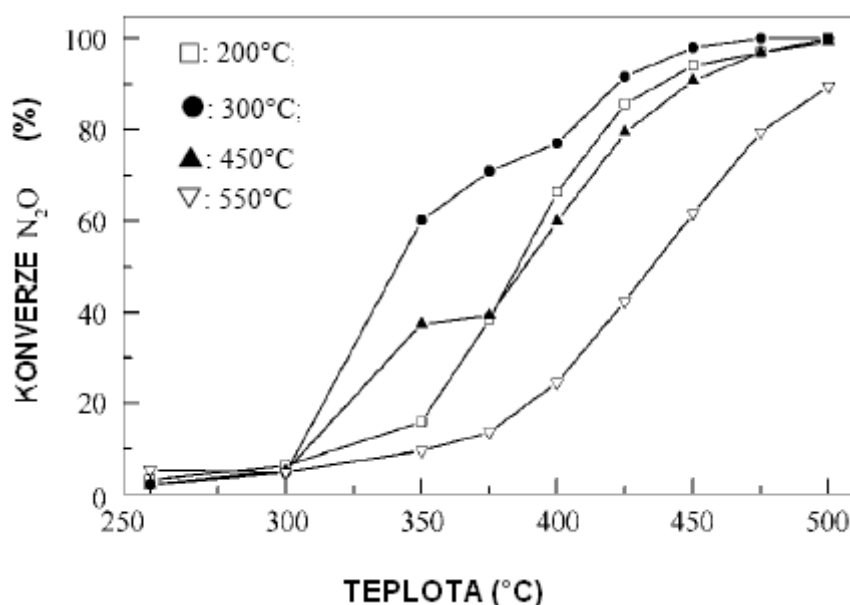
Promotory (Li, Na, K, Cs) byly na katalyzátor impregnovány z uhličitých solí (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3). Bylo zjištěno, že alkalické uhličitany jsou účinnější než hydroxidy alkalických kovů [16]. Na obrázku 5 můžeme vidět v grafu A konverzi oxidu dusného pro jednotlivé katalyzátory impregnované různými alkalickými kovy. Vstupní plyn obsahoval jen oxid dusný v argonu. Nejaktivnější vzorek byl Cs- Co_3O_4 , u kterého rozklad N_2O začal už při teplotě 50°C a téměř úplné konverze oxidu dusného bylo dosaženo těsně pod teplotou 350°C . Vzorek s obsahem cesia dosahoval dobrých konverzí N_2O i když byla vstupní směs $1500 \text{ ppm N}_2\text{O} + 3\%\text{O}_2 + 1\%\text{H}_2\text{O}$, což můžeme vidět v obrázku 5 graf B, kde jsou rovněž i ostatní kovy. Ve výsledku nakonec srovnali podle dosažených konverzí N_2O jednotlivé alkalické kovy vzestupně takto $\text{Li} \ll \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$.



Obrázek 5- Teplotní závislost konverze N_2O v inertním prostředí a v prostředí inhibujících látek (převzato z lit.[15]) Podmínky: $1500 \text{ ppm N}_2\text{O}$ v Ar, $1500 \text{ ppm N}_2\text{O} + 3\%\text{O}_2 + 1\%\text{H}_2\text{O}$, GHSV= 7000 h^{-1}

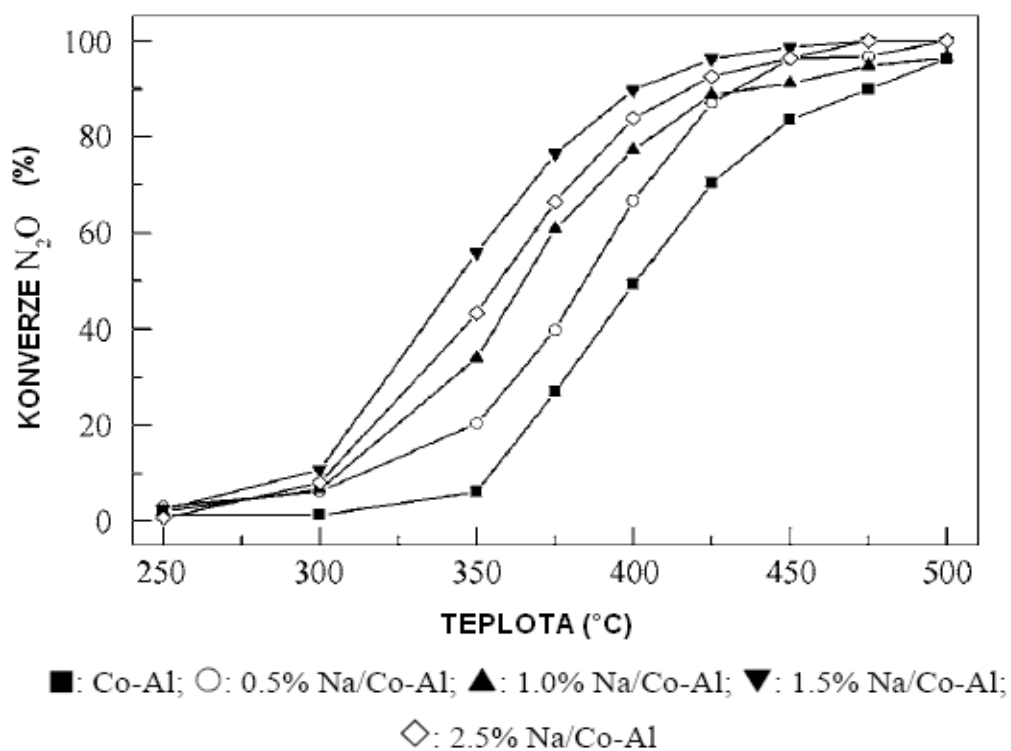
Mimo alkalických kovů se mohou k dopování použít i kovy vzácné. Katalyzátor, kde byly naneseny kationy zlata na směsný oxid Co-Al byl popsán v článku Xiao Linga [17].

Měření rozkladu N_2O probíhala při atmosférickém tlaku, prostorová rychlost byla $8,4 \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ a obsah N_2O v Ar byl 2%. V jednom z měření zkoumali vliv kalcinační teploty při přípravě katalyzátoru na jeho aktivitu. Čtyři katalyzátory o obsahu Au 1,1hm% kalcinovali při teplotách 200, 300, 450, 550°C a jejich specifické povrchy byly 135,0, 122,6, 112,6 a 44,3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Z obrázku 6 vidíme, že nejlépe si vedl katalyzátor kalcinovaný při 300°C. Autoři se k tomu vyjadřují s tím, že nejlepší je, pokud povrch je největší a velikost částic Au nejmenší.

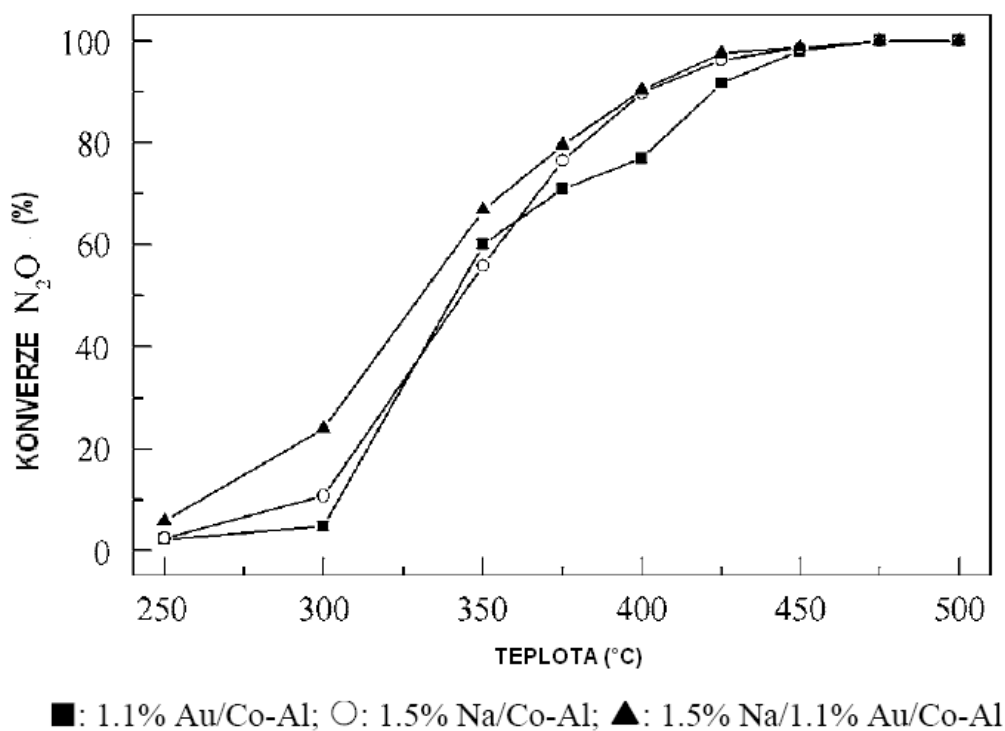


Obrázek 6- Teplotní závislost konverze N_2O na 1,1% Au/Co-Al kalcinovaného při různých teplotách (převzato z lit.[17]) Podmínky: 2% N_2O v Ar, GHSV= $8,4 \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

V rámci jejich studie bylo také provedeno měření, kdy místo Au byl na katalyzátor nanášen Na. Všechny vzorky byly kalcinovány při 300°C. Teplotní závislost konverze oxidu dusného pro každý vzorek byla vynesena do grafu v obrázku číslo 7. Nejlépe si zde vedl vzorek s 1,5% obsahem Na. Nanesli tedy na vzorek katalyzátoru 1,5% Na a 1,1% Au a výsledky jsou znázorněny v obrázku 8, kde vidíme, že na katalyzátoru 1,5%Na/1,1%Au/Co-Al byla zejména při nižších teplotách dosažena vyšší konverze.

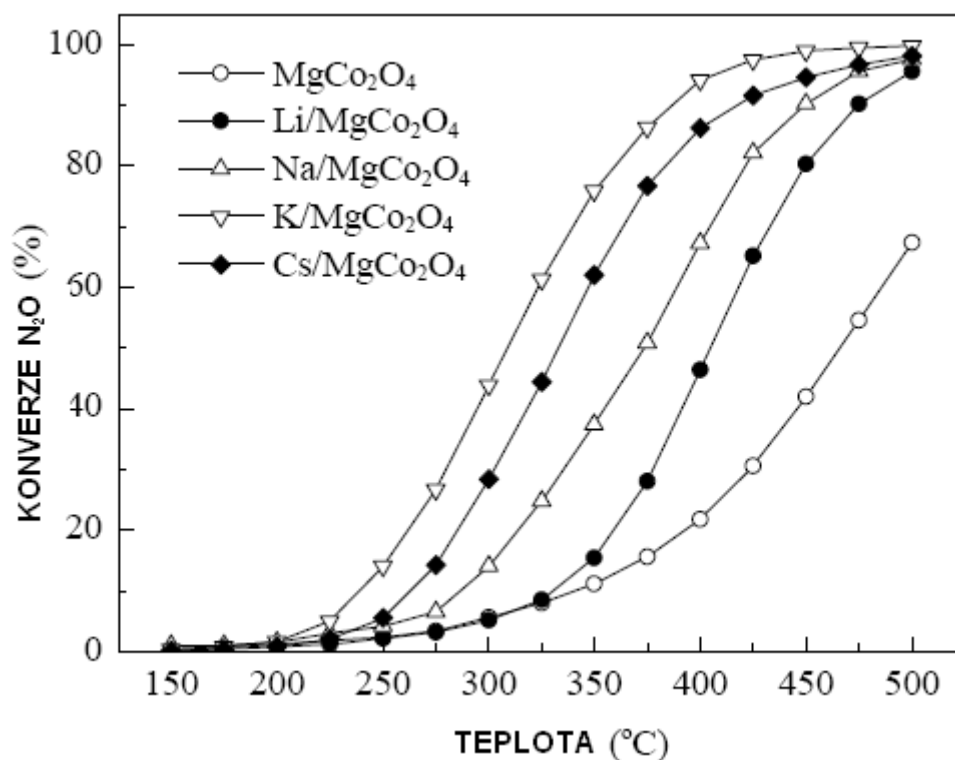


Obrázek 7- Teplotní závislost konverze N_2O na Na/Co-Al katalyzátoru kalcinovaném při 300°C (převzato z lit. [17]) Podmínky: 2% N_2O v Ar, GHSV= $8,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$



Obrázek 8- Teplotní závislost konverze N_2O na Co-Al oxidu s obsahem promotorů Au a Na (převzato z lit.[17]) Podmínky: 2% N_2O v Ar, GHSV= $8,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$

Také v práci Abu-Zeida [18] byl zkoumán vliv alkalických kovů na aktivitu katalyzátoru MgCo_2O_4 . Katalyzátory byly připraveny impregnací z alkalických uhličitů (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , a Cs_2CO_3) a kalcinovány při 500°C po dobu 3 hodin na vzduchu. Molární poměr alkalického kovu a kobaltu byl 0,05. Do reaktoru bylo sypáno 0,5 g vzorku katalyzátoru, průtok plynu byl $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a z toho 500 ppm bylo N_2O . Výsledky jejich měření jsou vyneseny v obrázku číslo 9.

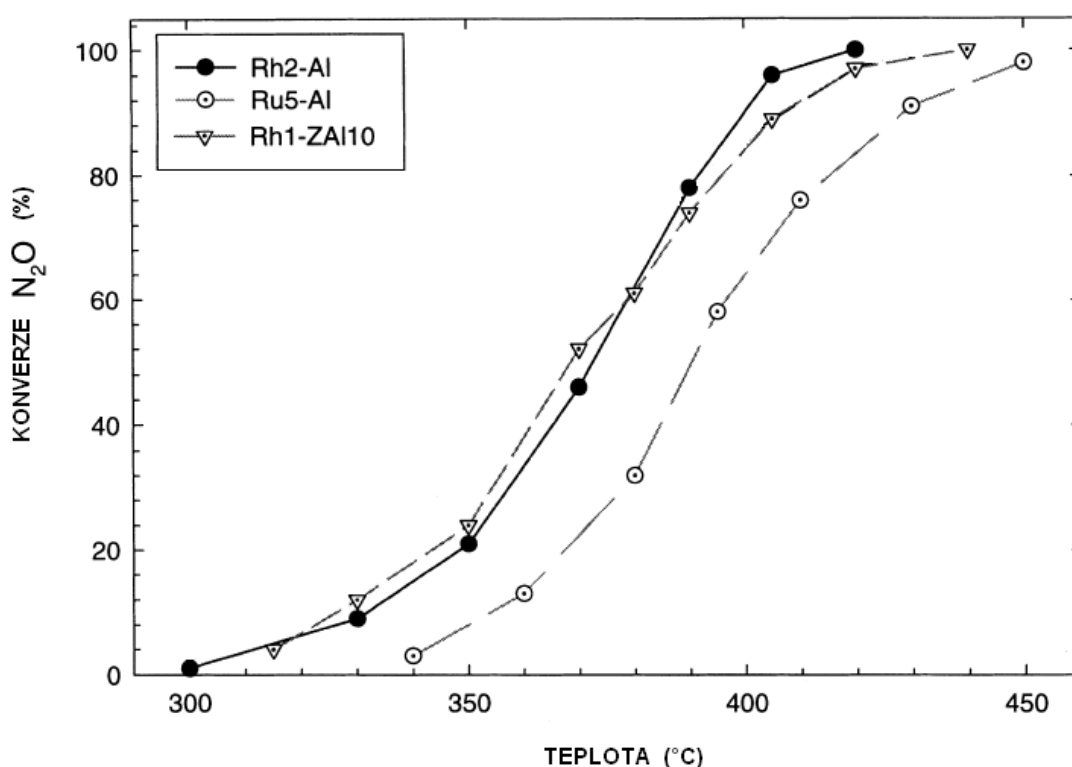


Obrázek 9- Teplotní závislost konverze N_2O na MgCo_2O_4 katalyzátorech s obsahem alkalických promotorů (převzato z lit. [18]) Podmínky: 500 ppm N_2O v N_2 , průtok plynu $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, navážka katalyzátoru 0,5 g

Na vzorcích byla dosažena 50% konverze oxidu dusného při teplotách 405, 374, 308 a 322°C v pořadí Li, Na, K a Cs. Na vzorku bez impregnace byla dosažena 50% konverze až při teplotě 467°C . Z obrázku 9 lze jasně vidět, že nejlépe si zde vedl vzorek s naneseným draslíkem.

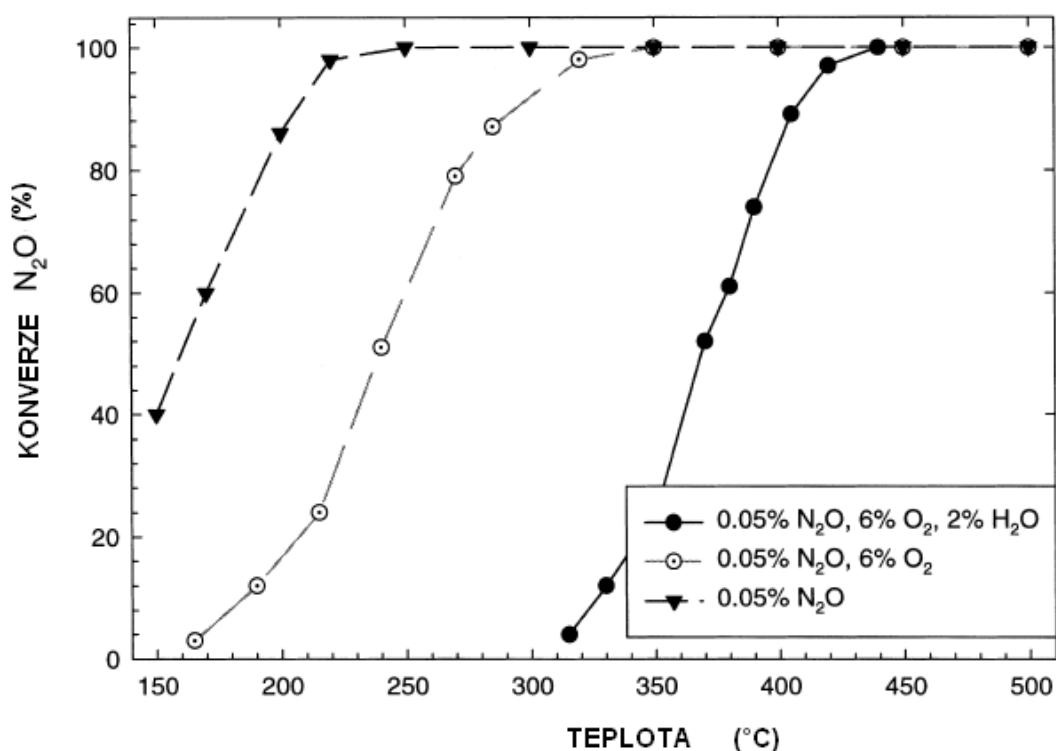
Autoři Centi a Perathoner [19] zkoumali inhibici katalýzy oxidu dusného kyslíkem a vodní párou. Ve své práci jako katalyzátory používali mimo jiné i Rh1-ZAl10, což je směsný oxid zirkonia s oxidem hlinitým. Hliníku bylo v směsi 10% hmotnostních. Rhodium na

tento směsný oxid nanášeli impregnací ze soli $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Poté nechali kalcinovat při 500°C v heliu. Kalcinovaný katalyzátor měl specifický povrch $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dalšími katalyzátory byly Rh2-Al a Ru5-Al, které autoři získali z Engelhardu. Jedná se o rhodium (2%hm.) a ruthenium (5%hm.) naimpregnované na alumině. Autoři při testování sypali do reaktoru 0,3 g katalyzátoru. Porovnání aktivity jednotlivých katalyzátorů v závislosti na teplotě můžeme vidět na obrázku 10. Konverze zde byla měřena při prostorové rychlosti 30000 h^{-1} . Ve vstupní směsi bylo obsaženo 0,05%obj. N_2O + 6%obj. O_2 + 2%obj. H_2O v He.



Obrázek 10- Teplotní závislost konverze N_2O na Al_2O_3 katalyzátorech s obsahem Rh a Ru v procesních podmínkách (převzato z lit. [19]) Podmínky: 0,05%obj. N_2O + 6%obj. O_2 + 2%obj. H_2O v He, GHSV= 30000 h^{-1}

Z obrázku 10 lze vidět poměrně stejný průběh křivek, oba dva katalyzátory s obsahem Rh vykazují o trochu lepší účinnost než katalyzátor s obsahem Ru. Katalyzátor na bázi Zr vykazuje obdobné výsledky jako katalyzátor Rh2-Al, ovšem do tohoto katalyzátoru se musí přidat o polovinu méně Rh, což je z ekonomického hlediska žádané. Podrobnější inhibiční vliv kyslíku a vodní páry na katalyzátoru Rh1-ZAl10 je zobrazen na obrázku 11.



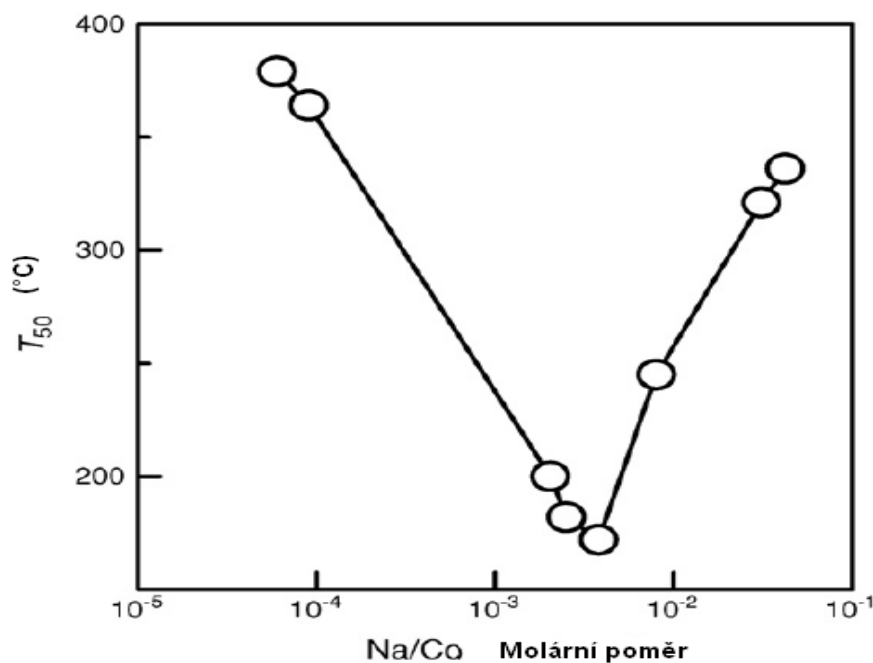
Obrázek 11- Teplotní závislost konverze N₂O katalyzátoru Rh1-ZA110 při procesních podmínkách (převzato z lit. [19])) Podmínky: GHSV= 30000 h⁻¹

Konverze zde byla rovněž měřena při prostorové rychlosti 3000 h⁻¹. Když je ve vstupu pouze oxid dusný bez inhibičních látek, dosahuje se 100% konverze N₂O těsně nad 200°C. Jakmile je do vstupu přidáván i kyslík, maximum konverze N₂O se posune o cca 150°C výše. Účinek inhibice vodní parou je výraznější při nižších teplotách [20]. I přesto jakmile je ve vstupní směsi kyslík s vodní párou, je maximum konverze N₂O oproti „čisté“ vstupní směsi posunuto o cca 250°C výše. Tato inhibice je podle autorů ovšem plně reverzibilní, jakmile se vodní pára a kyslík přestaly do vstupní směsi připouštět, 100% konverze oxidu dusného se dosáhlo opět při teplotě okolo 200°C.

Bylo potvrzeno, že inhibice byla způsobena reverzibilní adsorpcí kyslíku na povrchu katalyzátoru [21]. Například katalyzátor Ru-ZSM-5 je při nízkých teplotách velmi aktivní, v přítomnosti kyslíku je výrazně deaktivován [22]. Li a Amor zkoumali zeolity s různými kovy (Cu, Co, Rh, Ru), které jsou aktivní pro rozklad oxidu dusného. Uvádí, že přítomnost kyslíku nemá vliv na rozklad oxidu dusného na katalyzátoru Co-ZSM-5, ovšem aktivita katalyzátoru výrazně klesla v přítomnosti kyslíku a metanu [23]. Rovněž Tabata a Hamada

uvádí, že Cu-ZSM-5 a Co-ZSM-5 jsou charakteristické svou vysokou konverzí oxidu dusného [24]. Autoři Muramatsu a Tokura uvedli ve své práci [25], že konverze N_2O ve vstupní směsi složené z N_2O , CH_4 a O_2 je na oxidech kovů potlačena kyslíkem, výjimkou byl pouze CaO , který vykazoval dobrou aktivitu bez inhibičního účinku kyslíku.

Přímý rozklad oxidu dusného na katalyzátorech Co_3O_4 a NiO dopovaných solemi různých alkalických kovů a solemi kovů alkalických zemin byly zkoumány také v Japonsku, kde autoři Onishi, Asano a další vydali souhrnnou práci o těchto katalyzátorech [26]. Katalyzátory autoři připravovali impregnací vodnými roztoky solí kovů, sušením a následnou kalcinací při 400°C po dobu 4 hodin. Měření aktivity katalyzátorů probíhalo při prostorovém čase $0,3 \text{ g.s.ml}^{-1}$ a ve vstupní směsi plynu bylo 5000 ppm N_2O a 2%obj. O_2 . byl hledán nejvhodnější poměr mezi obsahem Na a Co. Jako klíčovou hodnotu, podle které by mohli objektivně posoudit účinnost katalyzátoru, vybrali autoři teplotu, kdy je dosažena 50% konverze oxidu dusného (T_{50}). Obrázek 12 nám ukazuje hodnoty T_{50} vyneseny proti molárnímu poměru Na/Co. Optimální molární poměr byl v místě, kde T_{50} byla nejnižší a vyšel $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ Na/Co}$.

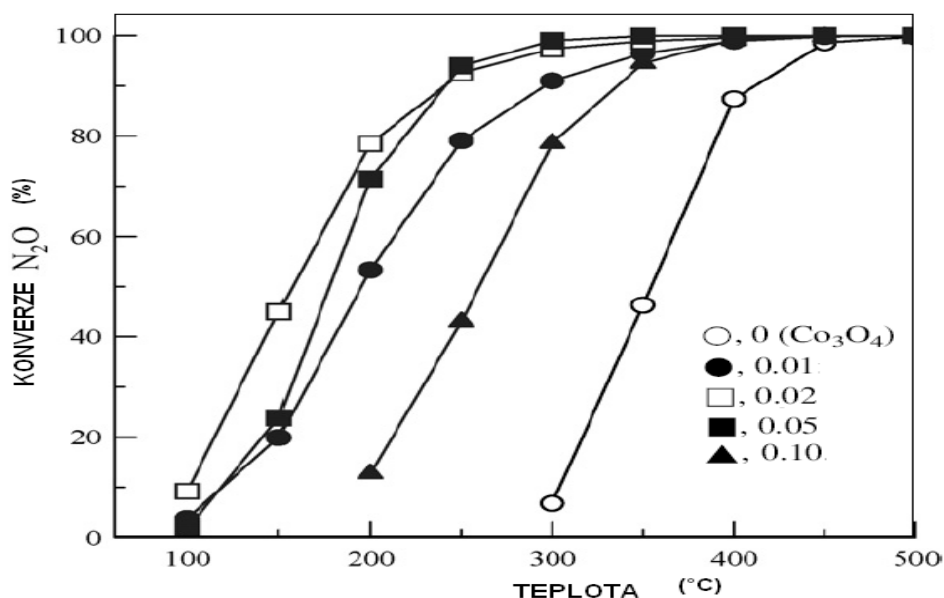


Obrázek 12- Závislost teploty 50% konverze N_2O na molárním poměru Na/Co (převzato z lit. [26])
Podmínky: 5000 ppm N_2O + 2%obj. O_2 a He, prostorový čas $0,3 \text{ g.s.ml}^{-1}$

Schopnosti alkalických kovů podporovat katalytickou aktivitu Co_3O_4 byly také proměřeny. Na základ Co_3O_4 byl nanášen alkalický kov (Na, Li, Cs a K) a to tak aby, ho na

katalyzátoru bylo 1000 ppm. Hodnoty T_{50} pro takto upravené katalyzátory vyšly 305, 311, 327 a 337°C v pořadí Na, Li, Cs a K. Katalyzátor Co_3O_4 bez jakékoliv impregnace měl hodnotu $T_{50} = 354^\circ\text{C}$. Zde mají katalyzátory s Na a Li o trochu vyšší účinnost oproti ostatním alkalickým kovům. Autoři rovněž zkoušeli i kovy alkalických zemin, ty také měly příznivé účinky na účinnost katalyzátoru, ovšem bylo potřeba impregnovat poměrně vysokým množstvím (okolo 10% hmotn.).

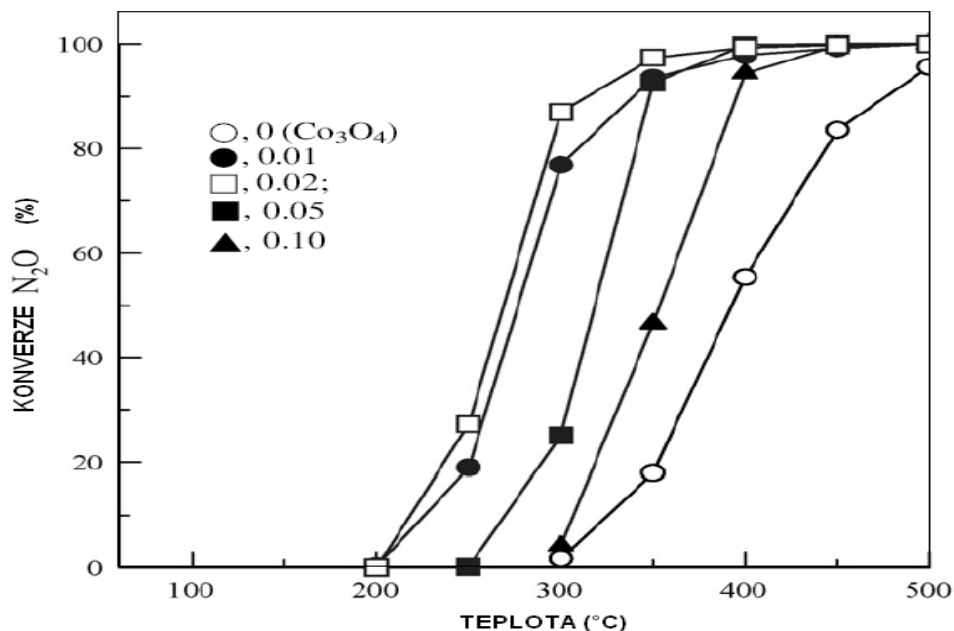
V další práci Asana a Onishiho [27] byl zkoumán vliv draslíku jako promotoru na katalyzátor Co_3O_4 při katalýze rozkladu N_2O . Katalýza zde byla rovněž zkoumána v přítomnosti vodní páry ve vstupní směsi. Draslík byl impregnován na Co_3O_4 z vodného roztoku KNO_3 . Vzorek byl sušen při 80°C a kalcinován při 400°C . Účinnost jejich katalyzátorů s různým molárním poměrem K/Co je vidět na obrázku 13. V experimentech vstupní směs obsahovala 500 ppm N_2O , 2%obj. O_2 v He, prostorový čas byl $0,3 \text{ g.s.ml}^{-1}$. Aktivita nedopovaného katalyzátoru Co_3O_4 byla nízká, při 300°C bylo dosaženo 10% konverze N_2O .



Obrázek 13- Teplotní závislost konverze N_2O na molárním poměru K/Co (převzato z lit. [27])
Podmínky: 500 ppm N_2O + 2%obj. O_2 a He, prostorový čas $0,3 \text{ g.s.ml}^{-1}$

Přidáním malého množství K byla výrazně posílena aktivita katalyzátoru, což vidíme na obrázku 13, kde na katalyzátoru s naneseným draslíkem v molárním poměru K/Co = 0,01 byla dosažena při 300°C 80% konverze. Ovšem nanášení příliš velkého množství

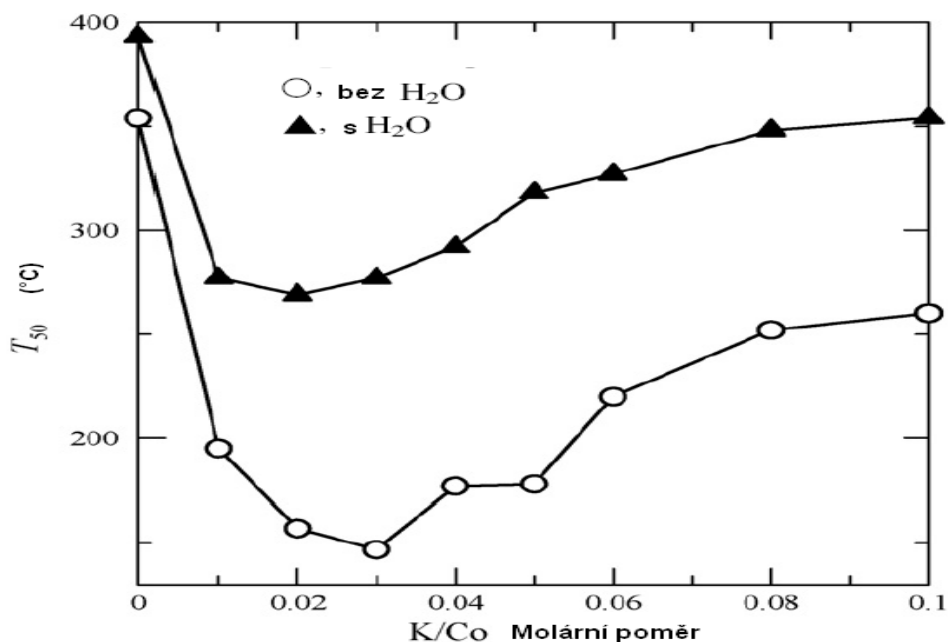
draslíku na katalyzátor mělo již spíše negativní účinky na aktivitu. Aktivita katalyzátoru impregnovaného draslíkem rostla do molárního poměru $K/Co = 0,03$. To můžeme pozorovat u molárního poměru $K/Co = 0,1$, který je oproti ostatním vzorkům méně aktivní.



Obrázek 14- Teplotní závislost konverze N_2O na molárním poměru K/Co kdy ve vstupu byla i vodní pára (převzato z lit. [27]) Podmínky: 500 ppm N_2O + 2%obj. O_2 + 2,5%obj. H_2O a He, prostorový čas $0,3 \text{ g.s.ml}^{-1}$

Přítomnost vodní páry ve vstupu účinnost katalyzátoru výrazně omezila. Při 200°C byla konverze N_2O na všech katalyzátorech zanedbatelná. Na obrázku 13 vidíme teplotní závislost konverze N_2O na složení vzorku, kdy ve vstupu bylo kromě jiného (viz obr. 14) přidáno i 2,5% obj. vodní páry.

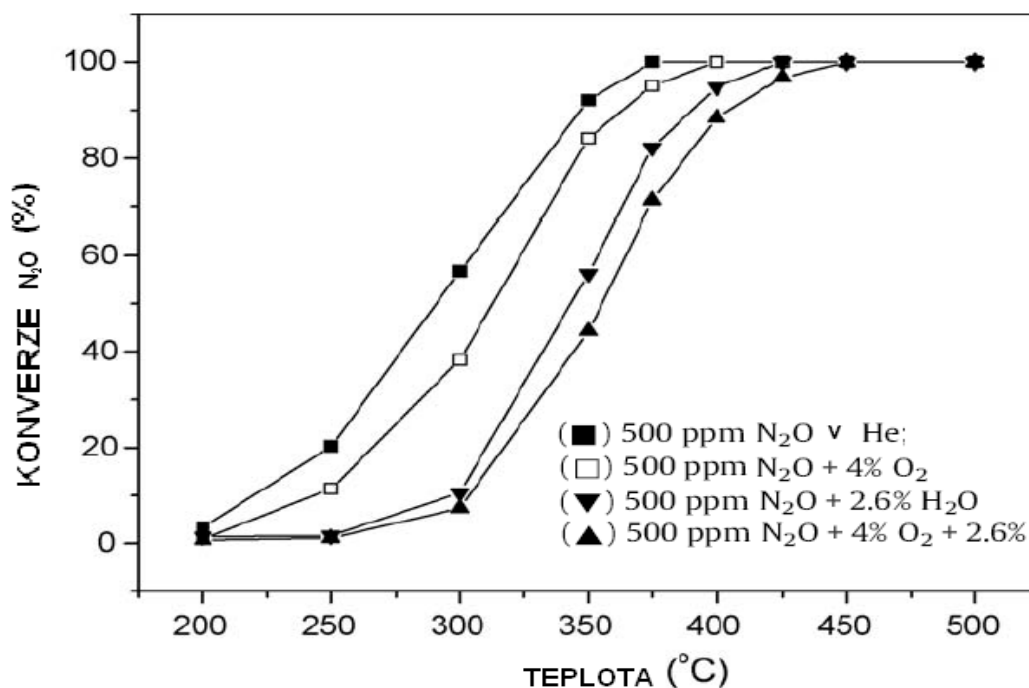
Přímé srovnání katalyzátoru impregnovaného K, který byl měřen pro vstup s obsahem vodní páry i bez vodní páry je zobrazen na obrázku 15, kde na ose Y je vynesena teplota 50% konverze N_2O a na ose X je vynesena molární poměr K/Co .



Obrázek 15- Závislost T_{50} na molárním poměru K/Co (převzato z lit. [27]) Podmínky: 500 ppm N_2O + 2%obj. O_2 + 2,5%obj. H_2O a He, prostorový čas 0,3 g.s.ml⁻¹

Vidíme, že přidáním 2,5%obj. vodní páry do vstupní směsi hodnota T_{50} vzrostla o více než 100°C. Nejvhodnější molární poměr pro rozklad N_2O ve směsi s vodní párou byl 0,02.

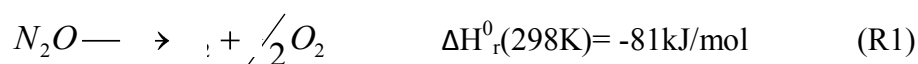
Vliv draslíku jako promotoru ze Co-Al směsného oxidu byl rovněž zkoumán i autory Chengem a dalšími [28]. Molární poměr Co/Al = 3. Draslík byl impregnován ze soli KNO_3 , poté sušen při 85°C a kalcinován při 500°C. K měření autoři používali 100 mg katalyzátoru. Byla měřena teplotní závislosti konverze N_2O , kdy ve vstupní směsi bylo 500 ppm N_2O v He při prostorovém času 0,12 g.s.ml⁻¹ na katalyzátorech s různým molárním poměrem K/Co. Nejnižší teploty (325°C) při 100% konverzi N_2O dosáhl vzorek s molárním poměrem K/Co = 0,08. Na katalyzátorech s vyšším molárním poměrem K/Co byly dosaženy nižší konverze N_2O oproti těm s nižším poměrem. To autoři vysvětlují adsorpcí kationů K^+ na aktivní místa katalyzátoru. Vliv O_2 a vodní páry na katalytický rozklad N_2O je zobrazen na obrázku 16. Opět je možno vidět tak jako v [15], že přítomnost O_2 ve vstupní směsi snížila aktivitu katalyzátoru jen zlehka, ovšem přítomnost vodní páry, popřípadě vodní páry s O_2 najednou snížila již aktivitu katalyzátoru značně, teplota 100% konverze se zvýšila o víc jak 100°C.



Obrázek 16- Teplotní závislost konverze N₂O katalyzátoru 0,04K/CoAl-500 na složení vstupní směsi (převzato z lit. [28]) Podmínky: prostorový čas 0,12 g.s.ml⁻¹

3.2 Kinetika katalytického rozkladu N₂O

Rozklad oxidu dusného je vyjádřen rovnicí (R1).



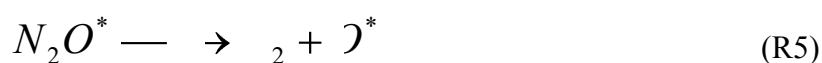
Mechanismus rozkladu N₂O nejčastěji zahrnuje následující elementární kroky. Jako první krok se předpokládá chemisorpce N₂O (R2), následovaná desorpcí molekulového kyslíku (R3):



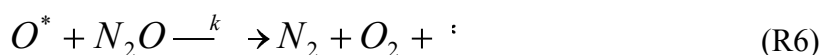
* aktivní místo na povrchu katalyzátoru

Aktivní centrum katalyzátoru je dárce elektronu do protivazebného orbitalu N_2O . Tím dochází k oslabení vazby N-O a k jejímu následnému rozštěpení. Tento průběh dokládá vznik O^* pozorovaný jako první meziprodukt při rozkladné reakci N_2O (R2) [9].

Někteří autoři uvádí místo chemisorpce (R2) adsorpci N_2O (R4) s následnou povrchovou reakcí (R5). Adsorpce N_2O (R4) a desorpce kyslíku (R3) mohou být vratné. Povrchová reakce (R5) a desorpce kyslíku reakcí s další molekulou N_2O (R6) jsou nevratné. Příčinou je stabilita vzniklé molekuly N_2 [3]. Desorpce kyslíku (R3) je krokem určující rychlost [9].



Mechanismus rozkladu N_2O na směsných oxidech můžeme popsat dvěma možnými cestami rozkladu. Obě cesty mají stejnou celkovou stechiometrickou rovnici (R1). První cesta zahrnuje rovnici (R2) a (R6), zatímco druhá cesta zahrnuje rovnice (R6) a (R7), což je nevratná adsorpce kyslíku. Cesty se navzájem liší zdrojem adsorbovaného kyslíku O^* . U první cesty vzniká O^* rozkladem N_2O , kdežto u druhé cesty je zdroj O^* adsorbovaný kyslík z plynné fáze [3].



Zpracováním kinetických dat v [3] byla metodou nelineární regrese vyhodnocena kinetická rovnice popisující rozklad N_2O pro vstupní směs obsahující 500-1500 ppm N_2O a 0-8%mol. O_2 [3].

$$r = \tau_6 \cdot N_T \cdot p_{N_2O} \cdot \frac{2 \cdot k_2 \cdot p_{N_2O} + \tau_7 \cdot p_{O_2}}{(k_2 + \tau_6) \cdot p_{N_2O} + \tau_7 \cdot k_7 \cdot p_{O_2}} \quad (1)$$

reakční rychlost je tedy závislá na parciálním tlaku kyslíku. Pro nízké tlaky kyslíku je za předpokladu $(k_2 + \tau_6) \cdot p_{N_2O} \gg 2 \cdot k_7 \cdot p_{O_2}$ uvedena kinetická rovnice prvního řádu

$$r = \frac{2 \cdot k_2 \cdot \tau_6 \cdot N_T}{k_2 + \tau_6} \cdot p_{N_2O} \quad (2)$$

Pokud je pokrytí povrchu katalyzátoru adsorbovaným kyslíkem velké, je za předpokladu $(k_2 + k_6) \cdot p_{N_2O} \ll 2 \cdot k_7 \cdot p_{O_2}$ uvedena kinetická rovnice rovněž prvního řádu.

$$r = k_6 \cdot N_T \cdot p_{N_2O} \quad (3)$$

3.3 Patentová rešerše

Zdrojové patenty byly hledány v patentové databázi **US Patent Database**. Klíčová slova pro hledání byla „catalytic reduction nitrous oxide“ a „N.sub.2O“.

Katalyzátor patentovaný v [29] je tvořen oxidem hlinitým a alespoň jedním oxidem kovů ze skupiny oxidu galia nebo stříbra v množství 1-31 mol.%. Jako promotor byl užít jeden kov nebo směs kovů ze skupiny stříbro, kobalt, molybden, wolfram, bismut, indium. Připravený katalyzátor byl kalcinován při 725°C po dobu 6 hodin. Katalyzátor byl zkoušen na rozklad plynné směsi sestávající z oxidu dusného, organických redukčních činidel, siřných sloučenin (1-15 mol.%) a vodní páry.

Katalyzátor zkoumaný v patentu [30] měl složení SiO_2/Fe_2O_3 a většinou část tvořil oxid železa. Byl kalcinován při 600°C v suchém vzduchu. Patentovaný katalyzátor má vysokou hydrotermální stabilitu a vykazuje rovněž zvýšenou aktivitu při redukci oxidu dusíku za nižších i vyšších teplot.

Katalyzátor je určen především ke snižování emisí z výfukových plynů. Podobná technologie, při níž se používá zeolit ZSM-5 typu ferrosilikát, v jejichž struktuře jsou obsaženy také oxidy mědi a galia, byla patentována v Japonsku pod číslem H5-305240 (US Pat N.5256614).

Pro snížení koncentrace zbytkového plynu z výroby kyseliny dusičné byl použit patentovaný katalyzátor [31]. Proces snížení emisí probíhá ve dvou fázích. V první se odstraňuje NO_x aq, v druhé fázi se odstraňuje N_2O . Poměr koncentrací plynů NO_x/N_2O před vstupem do druhé fáze se pohyboval v rozmezí 0,001-0,5.

V druhé fázi je využit zeolitový katalyzátor, na kterém jsou nanесeny ionty železa (Fe-ZSM-5). Provozní tlak ve druhém stupni 4-12 barů, teplota 300-550 °C. Obsah vody ve vstupujícím plynu je 0,05-1 obj. %.

Autoři uvádějí, že účinnost katalyzátoru se zvýšila v přítomnosti malých množství NO_x . Při teplotě 450 °C a molárním poměru $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O} = 0,01$ dosáhli snížení N_2O v plynu z 72% na 33%.

Katalyzátor obsahující 0,1-50 % oxidů kobaltu a 50-90 % oxidických sloučenin hořčíku je rovněž patentován [32]. Hustota katalyzátoru byla 0,5-2,5 g/cm³, objem pórů 0,1-0,8 ml/g a měrný povrch 5-150 m²/g. Katalyzátor byl testován v laboratorních podmínkách za tlaku 4-12 atm. v teplotním rozmezí 250-650°C a odpadní plyn měl složení 2000 ppm N_2O , 2,5 obj. % O_2 , 0,5 obj. % H_2O , zbytek N_2 . Za těchto podmínek bylo při teplotě 300 °C dosaženo 33% konverze N_2O . Při teplotě 400 °C byla konverze vyšší než 99%.

Postup selektivní katalytické redukce oxidu dusného v přítomnosti zeolitového katalyzátoru obsahujícího železo a alespoň jeden ion ze skupiny palladium, zlato, ruthenium a rhodium je popsán v patentu [33]. Oxid dusný se vyskytuje ve směsi s uhlovodíky (methan, propan, nebo LPG), které fungují jako redukční činidlo. Molární poměr uhlovodík/ N_2O se pohybuje v rozmezí 0,2-20. K redukci N_2O došlo při teplotě nižší než 400 °C. Také bylo zjištěno, že se zvyšujícím se tlakem rostla i konverze N_2O . Katalyzátor byl aktivní i v případě, kdy nástřík obsahoval sloučeniny síry.

Patentovaný katalyzátor se připravuje ze zeolitu Na-ZSM-5 a Mohrovy soli. Obě sloučeniny se nechaly reagovat při teplotě 80 °C po dobu 8 hodin a vysušený katalyzátor se kalcinoval při 550 °C. Nakonec se impregnoval drahým kovem a opět kalcinoval při 550 °C. Katalyzátor byl testován v přítomnosti SO_2 , deaktivace katalyzátoru byla detekována po 550 hodinách provozu.

Pro odstranění oxidu dusného z plynného proudu, ve kterém je obsažen i amoniak, je využit selektivní katalyzátor [34]. Zeolitový katalyzátor obsahuje alespoň jedním typem iontů ze skupiny kovů Fe, Cu, Co, Ce, Pt, Rh, Pd, Ir, Mg nebo jejich kombinací.

Katalyzátor dosahuje při 300 °C účinnosti nad 90 %. Tohoto výsledku je docíleno díky amoniaku obsaženému ve vstupní směsi.

Pro proces odstraňování N_2O z plynu, který obsahuje i NO_x , byl patentován katalyzátor [35]. Jde o katalyzátor typu Fe-ZSM-5. Reakční plyn obsahuje NO_x v rozmezí 3-17 %obj. a H_2O v rozsahu 5-25 %obj. Reakce probíhala při tlaku 1-15 atm, bylo dosaženo konverze N_2O vyšší než 90%.

Při výrobě NO se oxiduje amoniak na platinovém katalyzátoru při teplotě nad 800 °C. Během tohoto procesu vzniká v malých koncentracích N_2O . V patentu [36] řeší snížení emisí N_2O pomocí katalyzátoru na bázi oxidu zirkonu při teplotě 600 °C.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Příprava vzorků

4.1.1 Příprava směsného oxidu Co-Mn-Al

Srážením příslušných dusičnanů a $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ při teplotě 25°C a pH 10 byl připraven Co-Mn-Al hydrotalcitu s molárním poměrem $\text{Co}:\text{Mn}:\text{Al} = 4:1:1$. Promytý a vysušený produkt byl formován a po dobu 4 h kalcinován při 500°C na vzduchu za vzniku směsného oxidu Co-Mn-Al (označení Co_4MnAl). Poté byl katalyzátor rozdrcen a přesítován na zrna o velikostech 0,16 až 0,315 mm. Syntéza i další úprava katalyzátoru byla provedena v Ústavu chemie pevných látek VŠCHT v Praze.

4.1.2 Příprava impregnovaných katalyzátorů

Nejprve byla zjišťována nasákavost vzorku kalcinovaného hydrotalcitu Co_4MnAl . Do kelímku s odváženým množstvím zrnitého Co_4MnAl byla přidána voda, která se nechala nasáknout do vzorku. Po 15 minutách bylo dosaženo dostatečného nasáknutí vody vzorkem a přebytečná voda byla slita. Nasákavost činila 1,9662g H_2O na 1 g vzorku. Podle množství vzorku se vypočetlo množství vody a k tomuto množství vody bylo přidáno ještě 5% navrch. Ve vypočteném objemu pak byla rozpuštěna sůl daného kovu. Takto bylo připraveno celkem osm vzorků. Kompletní přehled vzorků proměřených v rámci této diplomové práce je v tabulce 2. kde vidíme, jaká sůl byla použita k impregnaci, teplotu kalcinace impregnovaného vzorku, laboratorní označení, hmotnostní podíl alkalického kovu ve vzorku, označení vzorku a také molární poměr mezi impregnovaným alkalickým kovem a kobaltem v katalyzátoru. Soli kovu byly CsNO_3 , Cs_2CO_3 a NaNO_3 . Pokud nedocházelo k žádnému či špatnému rozpouštění, musel se daný roztok zahřát. Poté byl roztok přidán do kádinky s kalcinovaným Co_4MnAl o zrnitosti 0,16 až 0,315 mm. Po promíchání, odležení po dobu 1 hodiny a opětovném promíchání se roztok vysušil při 105°C a následně byl kalcinován při 500°C a jeden vzorek při 600°C po dobu 4 hodin. Vzorky byly vždy dány do studené pece. Po kalcinaci byly vzorky přesítovány a k měření

byla využita frakce o rozměrech 0,16-0,315 mm. Tato impregnační metoda je označena jako "pore filling". Impregnace vzorků jsem provedl v rámci své diplomové práce.

Tabulka 2- Přehled vzorků

OZNAČENÍ	č.	Sůl použitá při impregnaci	Obsah alkalického kovu (hm.%)	Teplota kalcinace (°C)	Molární poměr alk. kov/Co
Co ₄ MnAl	-	-	-	-	-
2-Cs/Co ₄ MnAl/500	39	CsNO ₃	2,0	500	$1,8 \cdot 10^{-2}$
3-Cs/Co ₄ MnAl/500	40	CsNO ₃	3,0	500	$2,7 \cdot 10^{-2}$
4,9-Cs/Co ₄ MnAl/500	41	CsNO ₃	4,9	500	$4,5 \cdot 10^{-2}$
1-Cs/Co ₄ MnAl/500	44	CsNO ₃	1,0	500	$8,8 \cdot 10^{-3}$
1-Cs/Co ₄ MnAl/600 ^{a)}	45	Cs ₂ CO ₃	1,0	600	$9,2 \cdot 10^{-3}$
1-Cs/Co ₄ MnAl/500 ^{a)}	46	Cs ₂ CO ₃	1,0	500	$9,0 \cdot 10^{-3}$
3,5-Na/Co ₄ MnAl/500	42	NaNO ₃	3,5	500	$4,6 \cdot 10^{-1}$
4,9-Na/Co ₄ MnAl/500	43	NaNO ₃	4,9	500	$6,6 \cdot 10^{-1}$

4.2 Charakterizace katalyzátorů

4.2.1 Chemické složení a analýza porézní struktury katalyzátorů

Chemické složení bylo zjištěno atomovou absorpční spektrometrií (AAS). Jedná se o spektrometrickou analytickou metodu sloužící ke stanovení obsahu jednotlivých prvků, kdy se vzorek v podobě aerosolu přivádí do plamene, ve kterém dojde k rozrušení chemických vazeb, důležité je, aby jednotlivé prvky vzorku byly atomizovány do elektroneutrálního stavu. Plamenem rovněž prochází paprsek světla ze speciální výbojky. Atomy vzorků po setkání s fotony z výbojky jsou excitovány do energeticky vyšších stavů, tento děj je provázen snížením intenzity světla vcházejícího do plamene. Z tohoto úbytku

jsme pak schopní určit pomocí Lambert-Beerova zákona jak množství, tak i samotný prvek nacházející se ve vzorku. Analýzy AAS byly provedeny v Ústavu chemických procesů AV ČR v Praze.

Pro stanovení specifického povrchu a analýzy porézní struktury vzorků bylo využito fyzikální adsorpce dusíku při -196°C , kde se adsorpční izotermy určují objemovou metodou využívající známé stavové chování adsorbátu [39]. K měření bylo využito zařízení ASAP 2010 (Micromeritics, USA) a k vyhodnocení specifického povrchu a distribuce velikosti pórů byly použity metody BET a BJH. Měření specifického povrchu a analýzy porézní struktury vzorků byly provedeny na Ústavu chemických procesů AV ČR v Praze.

4.2.2 Teplotně programovaná redukce

Teplotně programovaná redukce (TPR) je metoda pro charakterizaci pevných látek a je často využívána v oblasti heterogenní katalýzy. Charakterizují se s ní oxidy kovů, směsné oxidy kovů a také kationty kovů dispergované na povrchu oxidu kovů. Sleduje se spotřeba redukčního činidla při definačním zvyšování teploty. Rovnice R8 ukazuje obecnou redukci oxidu kovů vodíkem.



Metoda je kvantitativní a neposkytuje informace o struktuře katalyzátoru. Spotřeba vodíku při TPR odpovídá množství redukovatelných složek v katalyzátoru, teplota maximálních redukčních píků je mírou snadnosti redukce katalyzátoru. Analýzy TPR byly provedeny v Ústavu chemických procesů AV ČR v Praze

4.2.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (RTG) je fyzikálně-chemická metoda zabývající se studiem interakce krystalických vzorků s rentgenovým zářením. Metoda je hojně využívána k studiu katalyzátorů.

Rentgenové záření vzniká při dopadu fotonu s dostatečnou energií na atomy určitého prvku. Na vnitřních elektronových hladinách (zpravidla K a L) dojde k vyražení elektronu a k okamžitému zaplnění této vakance elektronem z vyšší energetické hladiny, což je nutně provázeno vyzářením energetického kvanta ve formě rentgenova záření. K vzniku RTG záření se na přístrojích používá RTG lampa s antikatodami zhotovenými nejčastěji z Cu, Co, Fe a W [38]. W.L. Bragg pojal difrakci jako odraz na strukturní rovině a vyjádřil vše v rovnici (5),

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (5)$$

kde n je celé číslo (řád difrakce), λ je vlnová délka, d je mezirovinná vzdálenost a θ kontaktní úhel. Pro naše vzorky byla zvolená prášková rentgenová difrakce. Vzorek ve formě prášku je složen z obrovského množství náhodně orientovaných krystalků. Při ozařování rentgenovým svazkem je pak větší pravděpodobnost, že část krystalků bude v příznivé orientaci, kdy některá ze strukturních rovin splní Braggovu rovnici a dojde k zesílení difraktovaného záření a jeho detekci [38]. Analýzy RTG byly provedeny na VŠB-TUO V centru nanotechnologií.

4.2.4 Skenovací elektronová mikroskopie

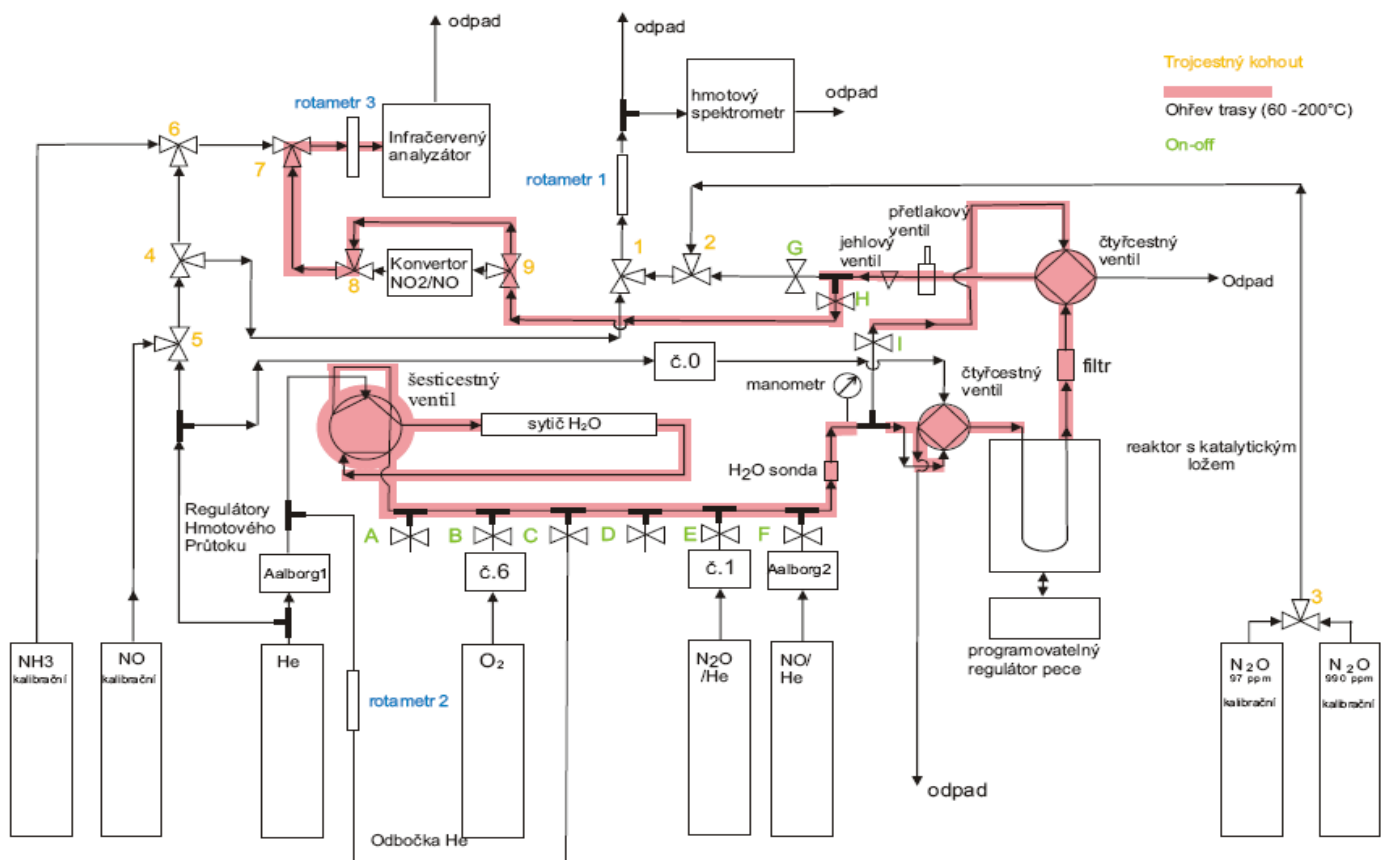
Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je přímá technika k určení velikosti a tvaru částic, rovněž může poskytnout informace o složení částic, např. detekováním RTG paprsků, které jsou produkovány vzájemným působením elektronů. Elektrony mají charakteristickou vlnovou délku v rozsahu 0,1 - 1 nm. Principem skenovací elektronové mikroskopie je rastrování úzkým elektronovým paprskem po povrchu zkoumané látky, kde k vytvoření obrazu je využito zpětně rozptýlených a sekundárních elektronů spolu s emitovaným RTG zářením. Určení chemického složení dané části vzorku je možné díky emitovaným RTG paprskům, které jsou charakteristické pro část plochy vzorku. Tato technika je nazývána jako analýza elektronové mikrosondy, která se používá právě za účelem zjištění chemického složení [39]. V této práci byla využita skenovací elektronová mikroskopie ke zjištění morfologie katalyzátorů a zároveň homogenitě povrchů katalyzátorů. Jelikož byl pro měření použit mikroskop vybavený energicky disperzním mikroanalyzátorem (EDX), byla umožněna i analýza prvků, a proto bylo kromě morfologie určeno i chemické složení povrchu vzorků (z vrstvy řádově desítky nm). Skenovací

elektronová mikroskopie byla zajištěna pracovištěm Centra nanotechnologií VŠB-TU Ostrava využívající mikroskop XL 30 (25 keV) firmy Philips.

4.3 Aparatura pro katalytický rozklad N_2O

Aparatura ke studiu katalytického rozkladu N_2O byla sestavena již dříve. Její schéma je možno vidět na obrázku 17. Aparatura byla navržena tak, aby byl vyloučen vliv makrokinetických jevů a měření probíhala v kinetické oblasti [9]. Prvky aparatury jsou zapojeny tak, aby bylo možno pouštět vstupní směs o potřebném složení.

Pro měření byl zvolen průtočný reaktor s pístovým tokem. Průměr reaktoru byl 5mm a materiálem byla nerezová ocel. Bylo ověřeno, že nerezová ocel nekatalyzuje rozklad N_2O [9]. V průtočném reaktoru s pístovým tokem dochází k postupnému zreagovávání výchozích složek a to tak, že na vstupu je konverze oxidu dusného nulová a s rostoucí délkou se zvyšuje. Pro lepší pístový tok reakční směsi katalyzátorem se katalyzátor ukládal mezi inertní vrstvu také proto, aby se nevytvářely mrtvé prostory. Touto vrstvou bylo sklo v podobě střepů o určitých zrnitostech a také skleněné kuličky. Z důvodu prohřátí reakční směsi na požadovanou teplotu je vstupní část reaktoru spirálovitě točena kolem vlastního trubkového reaktoru s ložem katalyzátoru. Plyny v reakční směsi byly dodávány z tlakových láhví. Průtoky jednotlivých plynů se nastavovaly pomocí regulátorů hmotového průtoku. Další součásti aparatury jsou 3 rotametry se škrtícím ventilem, trojcestné ventily, čtyřcestný a šesticestný ventil, uzavírací ventily (A-H) a manometr. Propojení mezi jednotlivými částmi aparatury a reaktorem je provedeno pomocí kapilár [37].



Obrázek 17- Schematické znázornění aparatury pro měření heterogenní katalýzy rozkladu N_2O

K analýze N_2O je používán kvadrupólový hmotnostní spektrometr RGA 200 firmy Prevac. Snímány jsou následující hmoty: $m/z = 28$ (N_2), 30 (N_2O), 32 (O_2), 44 (N_2O) a 46 (NO_2) [37]. Pro eliminaci nestability přístroje byla použita metoda vnitřního standardu, kdy se do vstupní směsi během měření pouštělo 2000 ppm Ar. Díky tomu jsme získali odezvoový faktor f , u kterého jsme předpokládali, že se během měření nemění. Odezvoový faktor f se obecně vyjadřuje rovnicí (7), kde A je aktuální signál z hmotového spektrometru, n je látkové množství a f je faktor. Index X je měřená látka (v našem případě N_2O) a index S je standard tedy Ar.

$$A_X = f_X \cdot n_X \quad (4)$$

$$A_S = f_S \cdot n_S \quad (5)$$

$$\frac{A_X}{A_S} = \frac{f_X}{f_S} \cdot \frac{n_X}{n_S} \quad (6)$$

$$\frac{f_X}{f_S} = f \quad (7)$$

Pro konstantní celkové látkové množství plynu ($T = \text{konst.}$, $p = \text{konst.}$, $V = \text{konst.}$) platí

$n_X = \nu \cdot X_X$ kde n je celkové látkové množství. Pro molární zlomek měřené látky tedy vyplývá rovnice (8).

$$X_X = \frac{A_X}{f \cdot A_S} \cdot X_S \quad (8)$$

Odezvový faktor byl vyhodnocen vždy před každým měřením, kdy bylo nutné hned ze začátku měření nakalibrovat hmotový spektrometr kalibračním plynem o přesně známém obsahu N_2O v He. Z čehož nám plyne $A_X = X_X \Rightarrow f_X(N_2O) = 1$. Ihned po kalibraci byla vpuštěna vstupní směs s Ar o známé koncentraci Ar, velice důležité bylo, aby průtoky kalibračního plynu a vstupní směsi byly stejné. Byl změřen signál Ar ve vstupní směsi ihned po kalibraci (A_S) a tato hodnota byla použita pro výpočet f_S podle upraveného vztahu

$$(5) \quad f_S = \frac{A_S}{X_S}. \text{ Odezvový faktor pro } N_2O \text{ tedy vypočteme ze vztahu (7) } f_{N_2O} = \frac{f_X}{f_S} = \frac{1}{f_S}.$$

Výsledný molární zlomek korigovaný na vnitřní standard Ar se určí z rovnice 8:

$$X_X = \frac{A_X}{f_{N_2O} \cdot A_S} \cdot X_S.$$

4.4 Aktivita katalyzátorů

Pojem aktivita katalyzátoru chápeme jako schopnost katalyzátoru urychlovat určitou reakci. Kvantitativním zhodnocením aktivity katalyzátoru je počet reakčních cyklů, které se za jednotku času odehrají na strukturní jednotce katalyzátoru. Pro tuhé katalyzátory se jedná o aktivní místo na povrchu, určení koncentrace těchto aktivních míst je však obtížné. V praxi se spíše setkáváme s aktivitou vztahující se na jednotku hmotnosti katalyzátoru.

V našich měřeních byla zvolena jako aktivita katalyzátoru dosažená konverze N_2O (α_A) podle vztahu (4)

$$\alpha = \frac{v_{A0} - v_A}{x_{A0}} \quad (4)$$

kde za x_{A0} jsme dosazovali naměřené hodnoty molárních zlomků N_2O vstupní směsi a za x_A naměřené hodnoty molárních zlomků N_2O na výstupu z reaktoru. Vzhledem k nízké koncentraci N_2O při měření lze předpokládat, že se molární průtok neměnil.

4.4.1 Aktivita katalyzátoru v inertní atmosféře

Z důvodu odstranění naadsorbovaných nečistot z povrchu katalyzátoru se prováděla tzv. aktivace katalyzátoru. Ta byla prováděna vždy před prvním měřením daného vzorku. Aktivace spočívala v ohřevu katalyzátoru na $450^\circ C$ v He, po dosažení teploty se katalyzátorem nechalo ještě 1 hodinu protékat 100 ml/min He. Teprve po těchto krocích byl do vstupní směsi přes regulátor dávkován N_2O (1000 ppm). Reakce se nechala ustalovat po dobu 9 hodin. Po uplynutí této doby začalo samotné měření. Nejdříve se měřila teplotní závislost konverze N_2O . Měřilo se při 300, 330, 360, 390, 420 a $450^\circ C$, vzorek se vždy nechal 1 hodinu ustalovat při dané teplotě. Vzorky, které vykazovaly aktivitu ještě při $300^\circ C$ byly proměřeny i při teplotě $270^\circ C$. Objemový průtok se podle navážky katalyzátoru volil tak, aby prostorový čas byl $0,001 \text{ min.g.ml}^{-1}$. Hmotový spektrometr snímal složení výstupní směsi z reaktoru každou vteřinu. Konverze podle vztahu (4) byla přepočtena pro každou hodnotu a z těchto hodnot se do výsledku dělaly průměry.

4.4.2 Aktivita katalyzátoru v procesních podmínkách

Zkouškou katalyzátorů v procesních podmínkách je myšleno připuštění inhibujících plynů do vstupní směsi. Inhibující složky jsou O_2 , vodní pára a NO, což jsou také plyny běžně se vyskytující v odpadních plynech z výroby kyseliny dusičné [3]. Průtok plynu se opět určil podle navážky katalyzátoru tak, aby prostorový čas byl $0,003 \text{ min.g.ml}^{-1}$. V rámci měření se pro daný průtok měřila konverze N_2O , kdy vstupní směs obsahovala:

- a) 1000 ppm N_2O v He, $450^\circ C$
- b) 1000 ppm N_2O v He + 5%mol. O_2 , $450^\circ C$

- c) 1000 ppm N_2O v He + 5%mol. O_2 + 3%mol. H_2O , 450°C
- d) 1000 ppm N_2O v He + 5%mol. O_2 + 3%mol. H_2O + 200 ppm NO, 450°C
- e) 1000 ppm N_2O v He + 5%mol. O_2 + 3%mol. H_2O + 1700 ppm NO, 450°C
- f) 1000 ppm N_2O v He, 450°C
- g) 1000 ppm N_2O v He + 5%mol. O_2 + 3%mol. H_2O + 200 ppm NO, 400°C

Po změně vstupní směsi byla vždy 1 hodinu prodleva, aby se docílilo rovnováhy reakce a poté bylo změřeno i složení vstupní směsi.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakterizace katalyzátorů

5.1.1 Chemické složení a analýza porézní struktury katalyzátorů

Výsledky chemického složení a porézní struktury impregnovaných a neimpregnovaného katalyzátoru Co₄MnAl jsou uvedeny v tabulce 2. Vidíme, že nejvíce je ve vzorku obsaženo podle hmotnostního podílu kobaltu (téměř 50%), dále pak mangan a hliník. Ve vzorku se rovněž nachází i stopové množství sodíku, které zde zůstalo po přípravě hydrotalcitového prekurzoru. Molární poměr prvků Co:Mn:Al vychází 4 : 1,28 : 1,56 což zhruba odpovídá požadavku 4:1:1.

Tabulka 3- Chemické složení a porézní struktura katalyzátorů

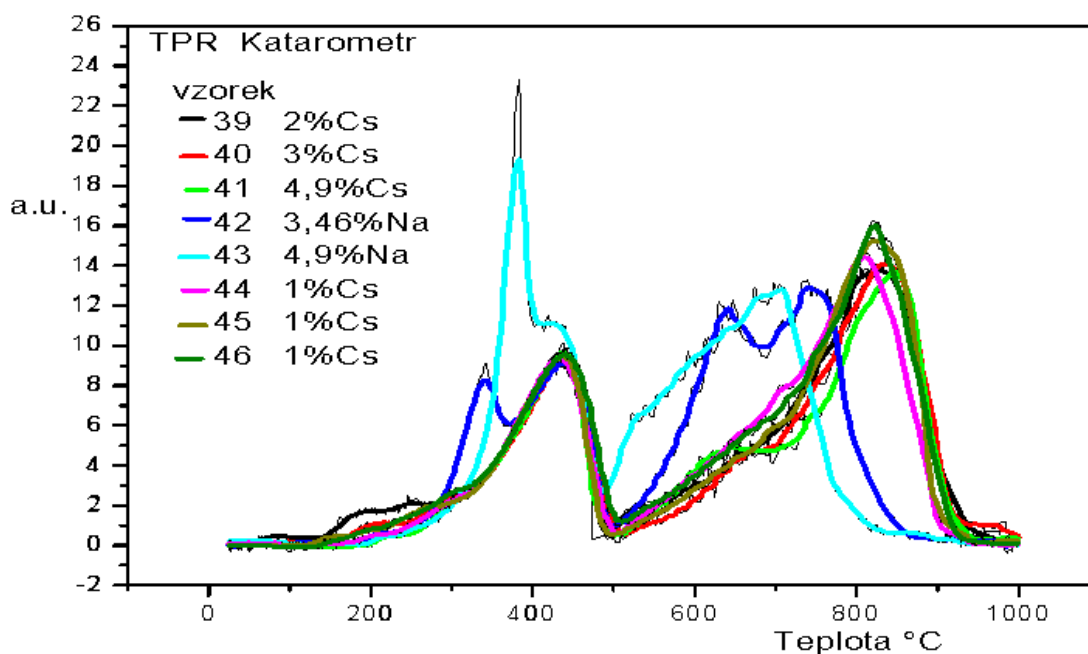
Vzorek	Co (hm. %)	Mn (hm.%)	Al (hm.%)	Na (hm.%)	Cs (hm.%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	4V/S _{BET} (nm)
Co ₄ MnAl	48,4	14,5	8,67	0,287	-	92	0,31	13,6
1-Cs/Co ₄ MnAl/500	48,6	11,8	-	-	0,62	91	0,19	-
2-Cs/Co ₄ MnAl/500	46,8	10,50	-	-	1,98	82	0,18	-
3-Cs/Co ₄ MnAl/500	47,0	10,60	-	-	2,76	91	0,18	-
4,9-Cs/Co ₄ MnAl/500	45,9	11,3	-	-	4,51	87	0,16	-
1-Cs/Co ₄ MnAl/600 ^{a)}	-	-	-	-	-	85	0,18	-
1-Cs/Co ₄ MnAl/500 ^{a)}	-	-	-	-	-	93	0,17	-
3,5-Na/Co ₄ MnAl/500	43,9	10,2	-	5,5	<0,05	76	0,14	-
4,9-Na/Co ₄ MnAl/500	44,5	9,9	-	4,5	<0,05	51	0,11	-

V tabulce 3 máme uveden také specifický povrch, objem mesoporů a průměr pórů katalyzátorů.

5.1.2 Teplotně programovaná redukce

Teplotně programovaná redukce katalyzátorů vodíkem byla prováděna v teplotním rozmezí od 25 až 1000°C. Množství spotřebovaného vodíku při redukci a teploty, při kterých byla pozorována maxima redukčních píků, jsou uvedeny v tabulce 4. Na obrázků 18 je znázorněn průběh teplotně programované redukce všech vzorků. Největší plochu

nízkoteplotního píku na obrázku mají vzorky obsahující sodík 42 a 43. Vzorky s obsahem cesia mají všechny poměrně stejný trend grafu, který je tvořen dvěma píky. Maxima píků jsou při 440°C a 820°C. Rozdíly mezi teploty maxim byly spíše v oblasti vysokoteplotní. Píky vzorků se sodíkem jsou spíše rozdvojené. S rostoucím obsahem cesia se teplota maxima vysokoteplotního píku posunovala do vyšších teplot.



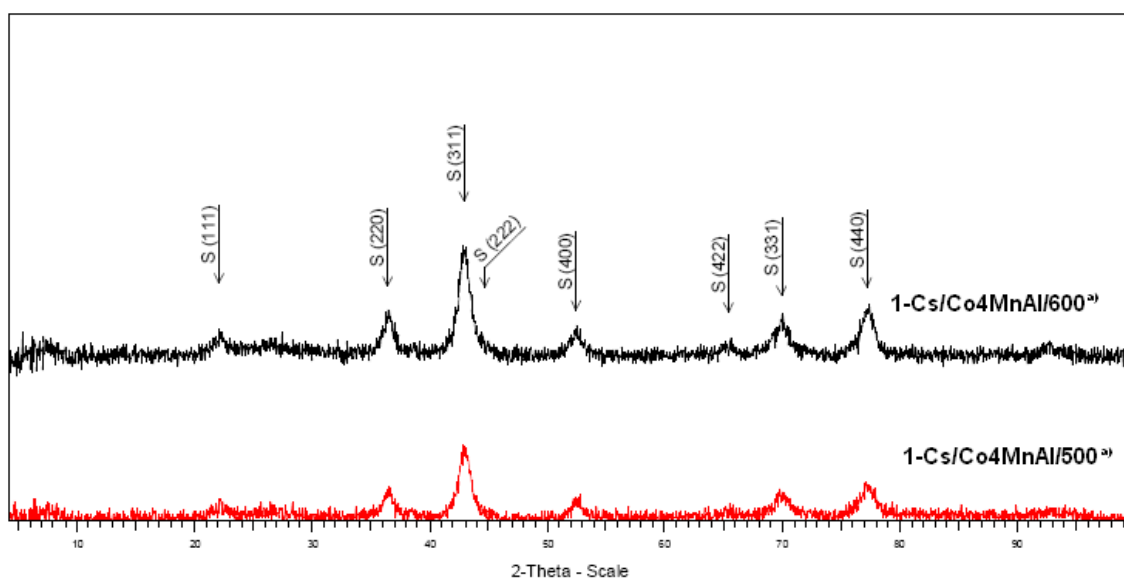
Obrázek 18- TPR spektrum směsného oxidického katalyzátoru modifikovaného Na a Cs

Tabulka 4- Výsledky TPR modifikovaných směsných oxidických katalyzátorů

Vzorek	TPR (mmol/g) 25-500°C	TPR (mmol/g) 25-1000°C	T _{max} (°C) 25-500°C	T _{max} (°C) 500-1000°C
1-Cs/Co4MnAl/500	3,84	12,49	432	810
2-Cs/Co4MnAl/500	4,40	13,21	436	824
3-Cs/Co4MnAl/500	4,14	12,47	440	836
4,9-Cs/Co4MnAl/500	3,56	11,57	438	844
3,5-Na/Co4MnAl/500	4,62	12,92	340, 436	641, 743
4,9-Na/Co4MnAl/500	5,68	13,85	381, 427	704
1-Cs/Co4MnAl/500a)	4,20	13,23	440	822
1-Cs/Co4MnAl/600a)	3,91	12,64	438	824

5.1.3 Rentgenová difrakční analýza

Výsledky rentgenové difrakční analýzy jsou uvedeny jen pro vzorky 1-Cs/Co₄MnAl/500^{a)} a 1-Cs/Co₄MnAl/600^{a)}. Z obrázku 19 vidíme, že v obou vzorcích byla identifikována pouze spinelová fáze. Píky u vzorku 1-Cs/Co₄MnAl/500^{a)} kalcinovaného při teplotě 500°C jsou nepatrně nižší a širší než u vzorku 1-Cs/Co₄MnAl/600^{a)} kalcinovaného při 600°C, což naznačuje menší krystalinitu. Tomu odpovídá i velikost krystalitů vyhodnocená z pološířky difrakce (311) podle Scherrerovy rovnice: 10 nm pro vzorek kalcinovaný při 500°C a 11 nm pro vzorek kalcinovaný při 600°C.



Obrázek 19- RTG difraktogram 1-Cs/Co₄MnAl/500^{a)} a 1-Cs/Co₄MnAl/600^{a)}

5.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie

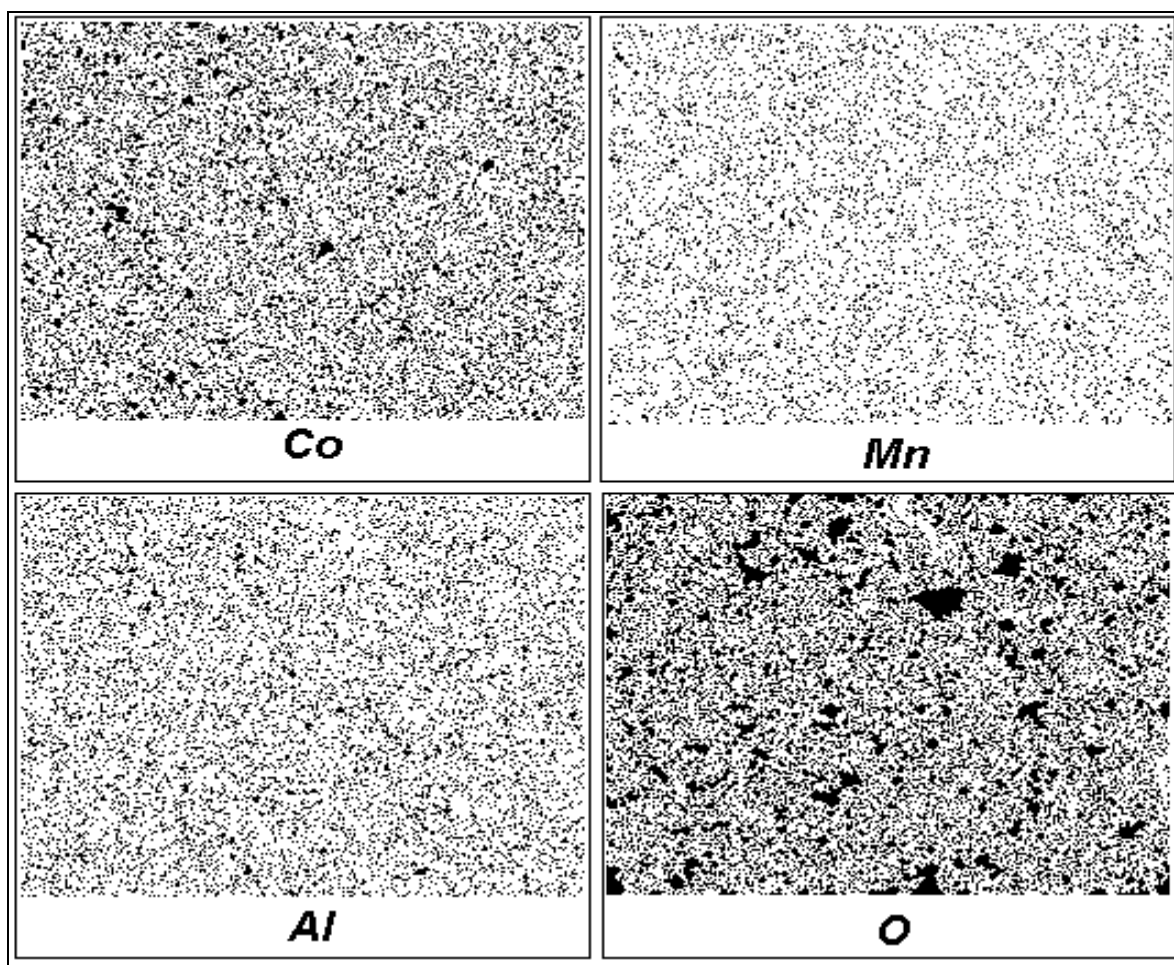
Výsledky chemického složení katalyzátorů pomocí skenovací elektronové mikroskopie jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5- Výsledky chemické analýzy vzorků metodou skenovací elektronové mikroskopie

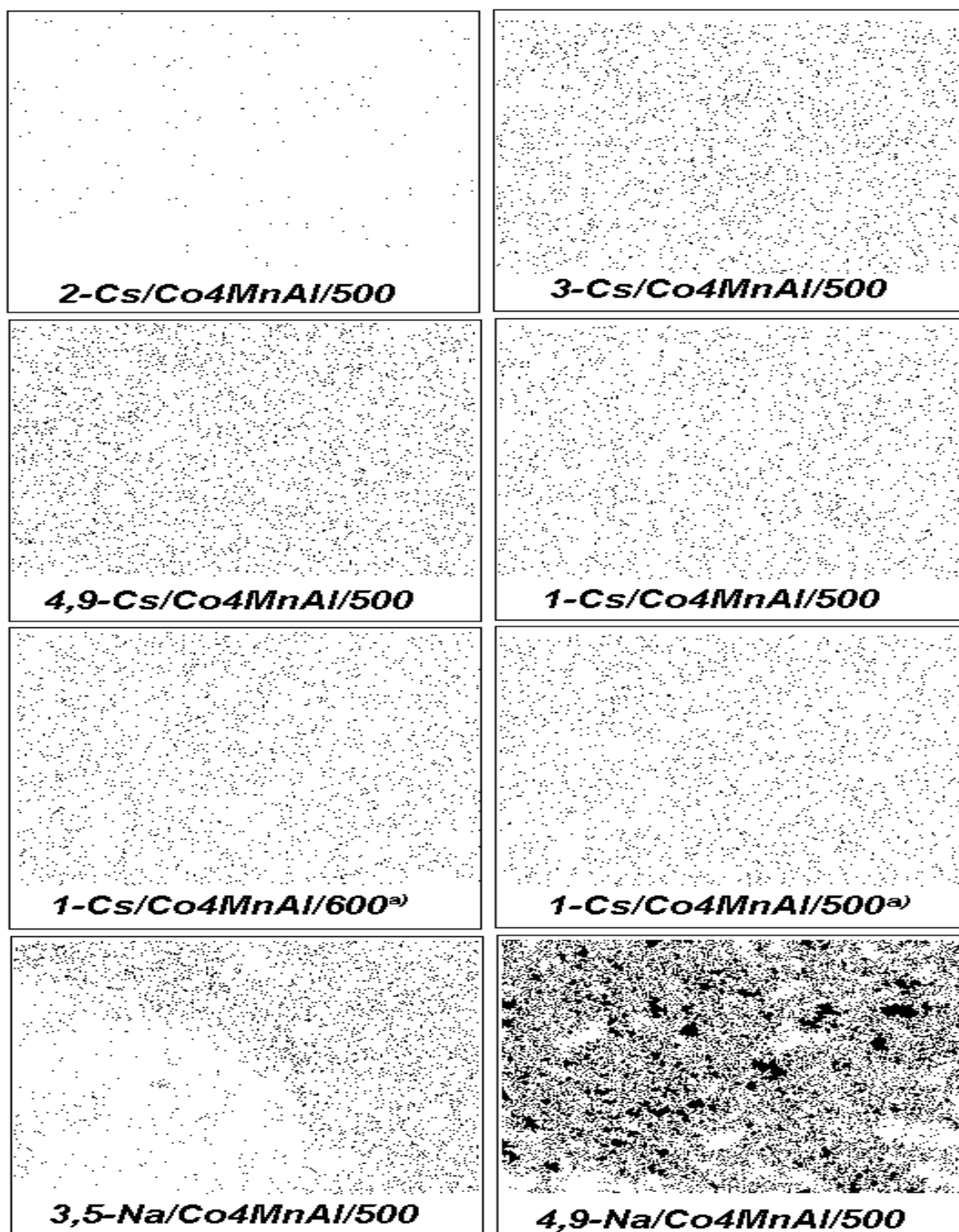
vzorek č.	hm%						molární poměr Co:Mn:Al		
	Co	Mn	Al	O	Na	Cs	Co	Mn	Al
2- Cs/Co ₄ MnAl/500	45,6	11,8	4,9	20,9	0,9	2,2	4	1,11	0,94
3- Cs/Co ₄ MnAl/500	43,1	10,9	6	25,7	0,5	3,9	4	1,09	1,22
4,9- Cs/Co ₄ MnAl/500	44,6	11	5,5	21,8	0,7	5,6	4	1,06	1,08
3,5- Na/Co ₄ MnAl/500	44,4	10,9	5,3	23,1	3,3	1,4	4	1,05	1,04
4,9- Na/Co ₄ MnAl/500	38,6	9,2	2,1	21	16,7	0,8	4	1,02	0,48
1- Cs/Co ₄ MnAl/500	47,4	12,3	5,6	21,3	0,4	2,6	4	1,11	1,03
1- Cs/Co ₄ MnAl/600 ^{a)}	42	11	6,2	25,1	1	2,3	4	1,12	1,29
1- Cs/Co ₄ MnAl/500 ^{a)}	44,9	11,1	6,1	24,3	0,8	1,7	4	1,06	1,19

Vzhledem k tomu, že byl k impregnaci použit stejný Co₄MnAl oxid, měly by analýzy Co, Mn a Al být ve všech vzorcích stejné. Odchytky lze vysvětlit chybou analýzy: hm% se určují tak, že se celkový signál (plocha píků) rozpočte mezi měřené prvky. Molární poměr Co:Mn:Al však není tímto způsobem vyhodnocení ovlivněn a můžeme si všimnout, že odpovídá předpokladu 4:1:1 až na vzorek 43, který je pravděpodobně změřen špatně i vzhledem k analýze Na. Další možné vysvětlení je nehomogenita povrchu.

Rovněž bylo provedeno i mapování povrchu katalyzátoru a distribuce jednotlivých prvků. Distribuce kobaltu, hliníku, manganu a kyslíku je zobrazena na obrázku 20. Distribuci cesia a sodíku impregnovaných na Co₄MnAl jsou znázorněny na obrázku 21.



Obrázek 20- Distribuce částic kobaltu, hliníku, manganu a kyslíku na katalyzátoru 4,9-Cs/Co₄MnAl/500



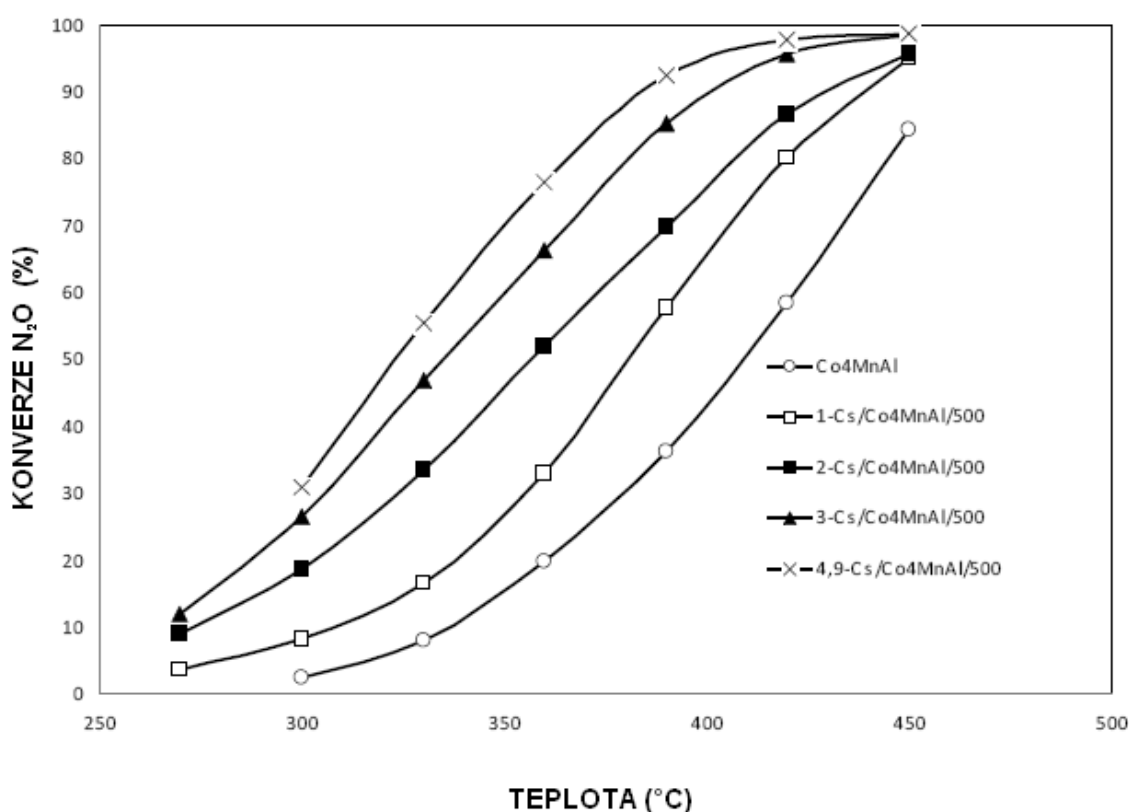
Obrázek 21- Distribuce cesia a sodíku impregnovaných na Co₄MnAl

U vzorků impregnovaných sodíkem vidíme prázdná místa a také prázdné shluky, z toho vyplývá, že docházelo k nerovnoměrné distribuci Na na povrchu Co₄MnAl.

5.2 Katalytický rozklad N_2O

5.2.1 Měření v inertním plynu

Teplotní závislost konverze N_2O pro vzorky s různým obsahem Cs kalcinované při teplotě 500°C je zpracována v obrázku 22. Vzorek bez impregnace zde dosahoval při všech teplotách oproti impregnovaným vzorkům nižších konverzí N_2O . Lze tedy potvrdit kladný vliv Cs na aktivitu katalyzátoru Co_4MnAl pro rozklad N_2O .



Obrázek 22- Teplotní závislost konverze N_2O na katalyzátoru. Podmínky: 1000 ppm N_2O v He, prostorový čas $0,001 \text{ g.min.ml}^{-1}$

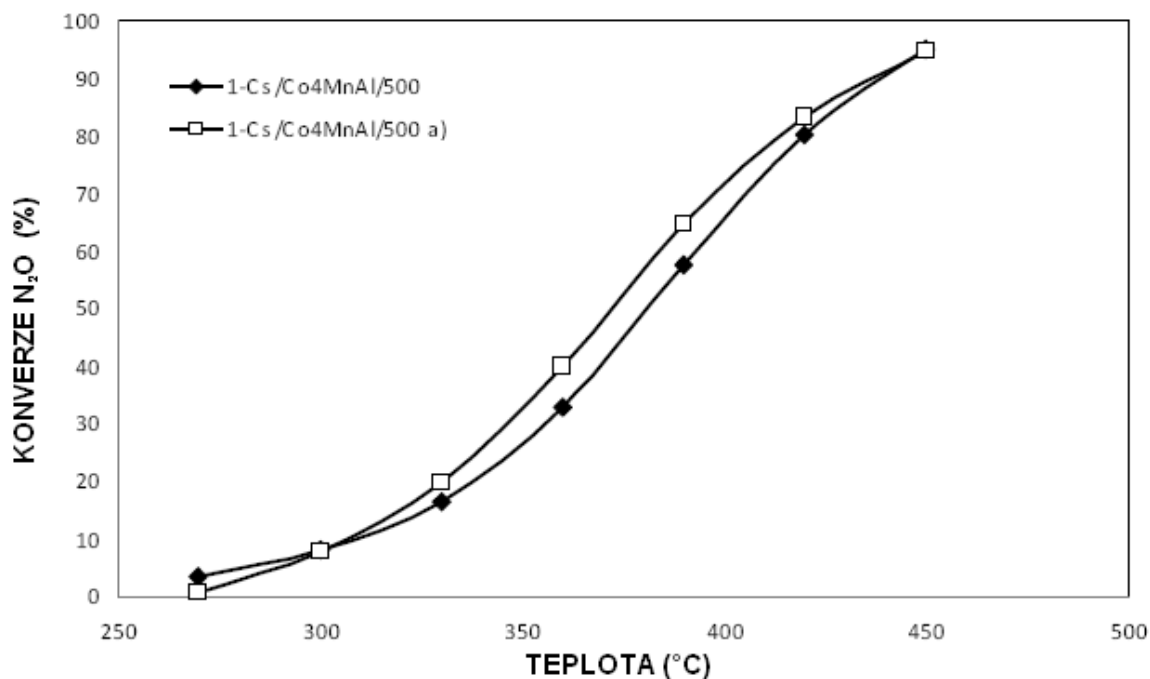
Již impregnace 1%hmot. Cs na Co_4MnAl katalyzátor zvýšila konverzi N_2O vůči neimpregnovanému vzorku při daných teplotách cca o 20%. Nejvyšších konverzí N_2O oproti ostatním vzorkům za daných teplot dosahoval vzorek s 4,9% obsahem Cs. Růst konverze N_2O s zvyšující se teplotou je poměrně strmý. Přesné hodnoty, z kterých byl graf na obrázku 22 sestrojen, jsou uvedeny v tabulce 6. Z obrázku 22 lze tedy říci, že se

zvyšujícím se obsahem Cs se zvyšovala i aktivita katalyzátoru. Zvyšování obsahu Cs ve vzorku má kladný vliv jen do určité hranice, poté už další navyšování obsahu Cs má negativní účinky na schopnosti katalyzátoru [14]. Bohužel mezi připravenými vzorky nebyly vzorky s vyšším obsahem Cs jak 4,9% hmot., lze se tedy jen domnívat, kde je hranice obsahu Cs, který kladně podporuje aktivitu katalyzátoru.

Tabulka 6- Data k obrázku č.22. Teplotní závislost konverze N_2O na Co_4MnAl impregnovaném Cs

Teplota (°C)	Co_4MnAl	1-Cs/ $Co_4MnAl/500$	2-Cs/ $Co_4MnAl/500$	3-Cs/ $Co_4MnAl/500$	4,9-Cs/ $Co_4MnAl/500$
450	84,2	94,9	95,6	98,2	98,5
420	58,2	80,2	86,5	95,6	97,7
390	36,2	57,5	69,7	85,0	92,4
360	19,6	32,8	51,8	66,2	76,3
330	7,9	16,5	33,2	46,7	55,3
300	2,4	8,0	18,4	26,4	30,8
270	-	3,4	8,8	11,7	-

Vzorky na obrázku 22 byly připravovány z vodných roztoků $CsNO_3$. Dva vzorky s obsahem Cs 1% hmot. byly připravené z vodného roztoku Cs_2CO_3 . Srovnání aktivit katalyzátoru přichystaného z dusičnanu a uhličitanu vidíme na obrázku 23. Katalyzátor, který byl impregnován uhličitou soli, jevil jen mírné zlepšení vůči katalyzátoru impregnovaným dusičnou soli Cs.



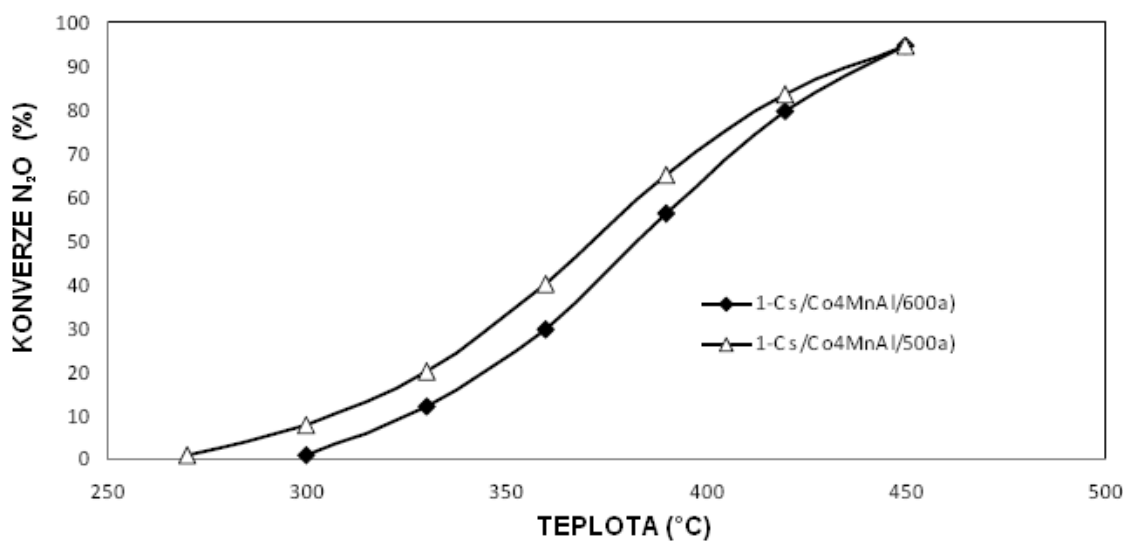
Obrázek 23- Teplotní závislost konverze N_2O na katalyzátoru Co_4MnAl impregnovaným CsNO_3 a Cs_2CO_3 . Podmínky: 1000 ppm N_2O v He, prostorový čas 0,001 g.min.ml⁻¹

Z hodnot v tabulce 7 vidíme, že rozdíl mezi konverzemi N_2O jednotlivých katalyzátorů nebyl vyšší než 8%, což je v rámci chyby měření (odhad chyby měření je $\pm 4\%$ Konverze N_2O).

Tabulka 7- Data k obrázku č. 23. Teplotní závislost konverze N_2O na katalyzátoru Co_4MnAl impregnovaným CsNO_3 a Cs_2CO_3

Teplota (°C)	1-Cs/Co4MnAl/500	1-Cs/Co4MnAl/500 ^{a)}
450	94,9	94,7
420	80,2	83,3
390	57,5	64,8
360	32,8	39,9
330	16,5	19,9
300	8,0	7,7
270	3,4	0,7

Jeden ze dvou vzorků katalyzátorů přichystaných z Cs_2CO_3 byl kalcinován při 600°C a druhý při 500°C. Teplotní závislost konverze N_2O pro jednotlivé vzorky připravené při různých kalcinačních teplotách je možno vidět na obrázku 24.



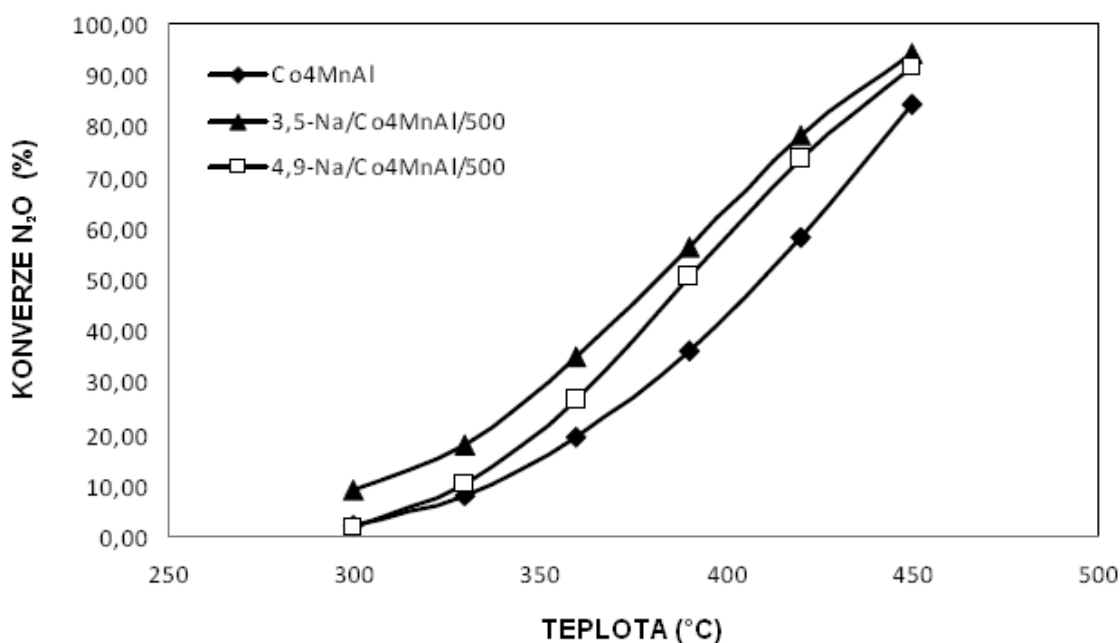
Obrázek 24- Teplotní závislost konverze N_2O pro katalyzátory 1-Cs/Co4MnAl připravené za různých kalcinačních teplot. Podmínky: 1000 ppm N_2O v He, prostorový čas 0,001 g.min.ml⁻¹

Velká změna aktivity katalyzátorů zde pozorována není. Vzorek 1-Cs/Co4MnAl/500^{a)} byl ovšem mírně aktivnější oproti 1-Cs/Co4MnAl/600^{a)}. Tento závěr se do jisté míry shoduje s experimentálními výsledky v článku Xiao Linga [17]. Přesné hodnoty z experimentu vypočtených konverzí N_2O jsou uvedeny v tabulce 8. Z dat v tabulce vidíme, že průměrná odchylka mezi konverzemi N_2O dosažených na jednotlivých katalyzátorech není vyšší než 10%. Při 450°C byla na obou vzorcích dosažena konverze 94%.

Tabulka 8- Data k obrázku č.24. Teplotní závislost konverze N_2O pro katalyzátory s různými kalcinačními teplotami

Teplota (°C)	1-Cs/Co4MnAl/500 ^{a)}	1-Cs/Co4MnAl/600 ^{a)}
450	94,7	94,6
420	83,3	79,6
390	64,8	56,1
360	39,9	29,5
330	19,9	11,7
300	7,7	0,7

V rámci diplomové práce byly připraveny rovněž dva vzorky impregnované NaNO_3 . Výsledky teplotních závislostí konverze N_2O byly vyneseny do obrázku 25, kde opět vidíme navýšení aktivity katalyzátoru impregnovaného oproti neimpregnovanému.



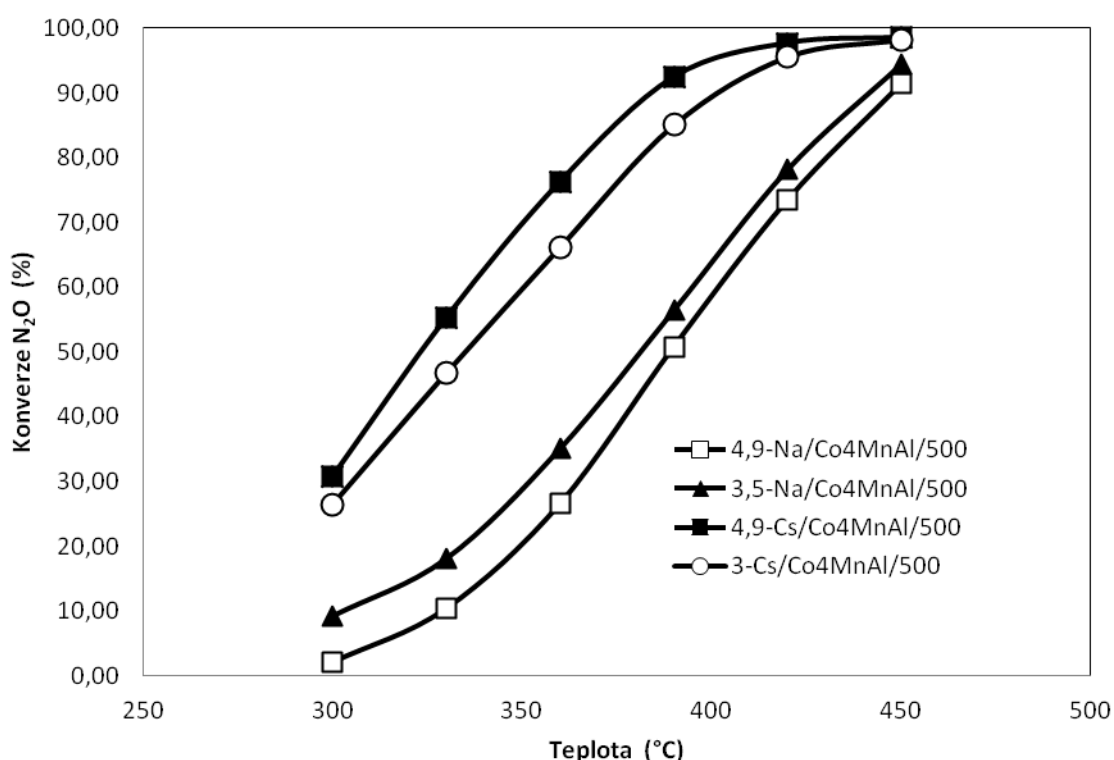
Obrázek 25- Teplotní závislost konverze N_2O na katalyzátor Co_4MnAl impregnovaném sodíkem. Podmínky: 1000 ppm N_2O v He, prostorový čas 0,001 g.min.ml⁻¹

Vzorek 3,5-Na/ Co_4MnAl /500 vykazuje slabě vyšší aktivitu na rozdíl od vzorku 4,9-Na/ Co_4MnAl /500. Lze tedy předpokládat, že další navyšování obsahu Na ve vzorku by mělo spíše negativní vliv. To souhlasí i se závěry v práci Onishiho a dalších [26], kde mimo jiné stanovovali ideální molární poměr Na/Co a došli k výsledku $3,8 \cdot 10^{-3}$ což ovšem o dva řady níže než námi připravené vzorky. Ani jeden z námi měřených vzorků nedosáhl 100%. Konverze N_2O v daných teplotách jsou uvedeny v tabulce 9. Mez Optimální obsah Na korespondující s nejvyšší konverzí N_2O leží tedy v intervalu 3,5-4,9% hmot. Pro přesnější zjištění meze by bylo třeba připravit sadu katalyzátoru s obsahem Na v tomto intervalu.

Tabulka 9- Data k obrázku č. 25 Teplotní závislost konverze N_2O na katalyzátor Co_4MnAl impregnovaném sodíkem

Teplota (°C)	3,5-Na/ Co_4MnAl /500	4,9-Na/ Co_4MnAl /500
450	94,4	91,4
420	78,1	73,4
390	56,4	50,8
360	35,0	26,5
330	18,0	10,3
300	9,1	2,0

Porovnání účinků alkalických promotorů Na a Cs je znázorněno na obrázku 26, kde byly vybrány vzorky s podobným hmotnostním podílem naneseného kovu. Jasně lze vidět vyšší aktivitu vzorků dopovaných Cs oproti vzorkům dopovanými Na, což odpovídá i s výsledkům uvedeným v článku Stelmachowskeho [15] a také v článku Abu-Zieda [18], kteří rovněž uvedli vyšší aktivitu katalyzátoru dopovaných Cs než Na.



Obrázek 26- Porovnání teplotní závislosti konverze N₂O mezi katalyzátory Co₄MnAl impregnovanými Cs a Na. Podmínky: 1000 ppm N₂O v He, prostorový čas 0,001 g.min.ml⁻¹

V tabulce 10 jsou uvedeny hodnoty, podle kterých byl graf na obrázku č. 26 sestaven. Z hodnot je možné vidět konkrétně, jak velký rozdíl mezi konverzemi při daných teplotách byl. Nejvyšší rozdíl v konverzích byl při teplotě 360°C, kdy vzorek s označením 4,9-Na/Co₄MnAl/500 měl téměř o 50% nižší konverzi N₂O vůči 4,9-Cs/Co₄MnAl/500.

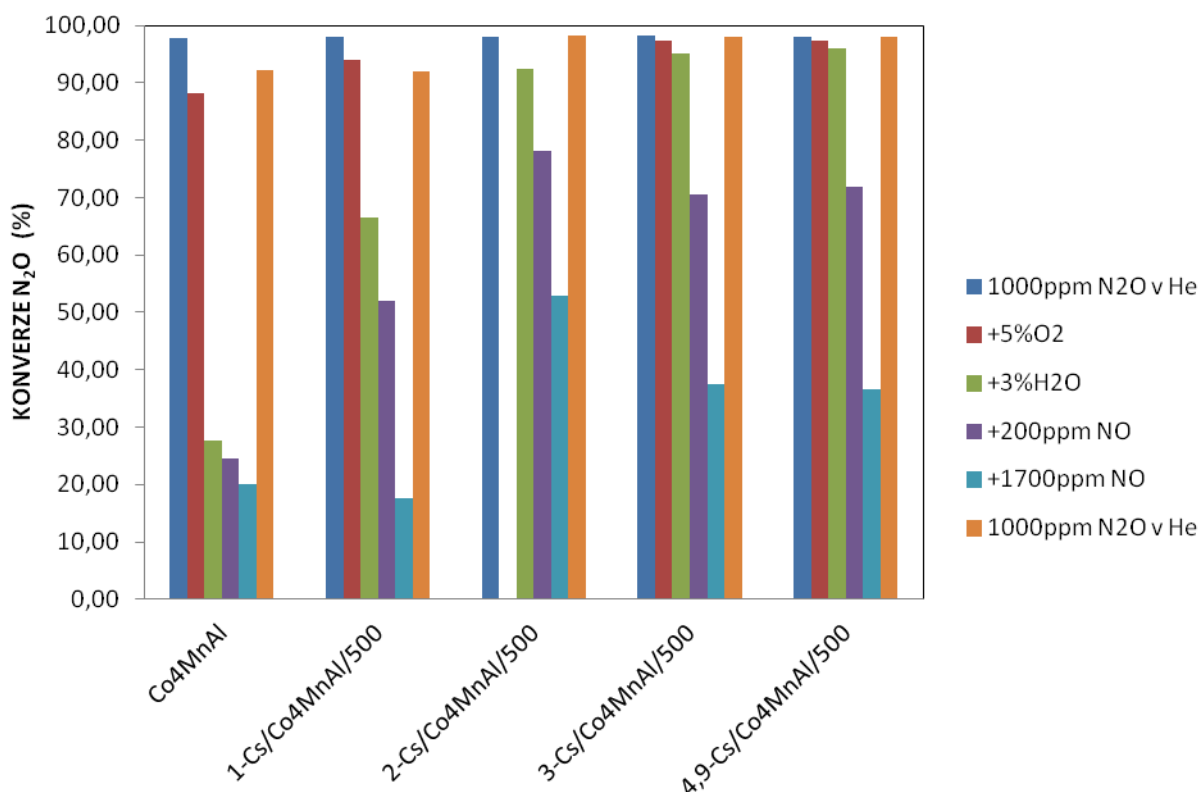
Tabulka 10- Data k obrázku č.26. Porovnání teplotní závislosti konverze N₂O mezi katalyzátory Co₄MnAl impregnovanými Cs a Na

Teplota (°C)	4,9-Na/Co₄MnAl/500	3,5-Na/Co₄MnAl/500	4,9-Cs/Co₄MnAl/500	3-Cs/Co₄MnAl/500
450	91,4	94,4	98,5	98,2
420	73,4	78,1	97,7	95,6
390	50,8	56,4	92,4	85,0
360	26,5	35,0	76,3	66,2
330	10,3	18,0	55,3	46,7
300	2,0	9,1	30,8	26,4

5.2.2 Měření v procesních podmínkách

Katalytický rozklad N₂O v procesních podmínkách (v přítomnosti O₂, H₂O a NO) na všech připravených vzorcích. Podmínky, při jakých měření probíhala, jsou vypsány v kapitole 4.3.2. Výsledky měření všech vzorků jsou pro názornost zpracovány v barevném histogramu, kde jednotlivé barvy ukazují konverzi N₂O po postupném připuštění O₂, H₂O a NO do vstupní směsi. Poslední sloupec znázorňuje konverzi N₂O po vypnutí inhibujících složek. Jednotlivé vzorky jsou v sadě šesti histogramů, které jsou od sebe odděleny mezerou.

Výsledky měření katalytického rozkladu N₂O na katalyzátorech obsahujících Cs impregnovaných vodným roztokem CsNO₃ a také katalyzátoru bez impregnace jsou uvedeny v obrázku 27. U vzorku s označením 2-Cs/Co₄MnAl/500 chybí sloupec se zobrazením konverze N₂O, kdy ve vstupní směsi bylo obsaženo 5% O₂ (červený) z důvodu chyby v měření, ne z důvodu nulové konverze. V dalších sloupcích je již vliv 5% O₂ zohledněn.



Obrázek 27- Závislost konverze N₂O na složení vstupní směsi pro jednotlivé vzorky Co₄MnAl impregnované Cs z CsNO₃. Podmínky: prostorový čas 0,003 g.min.ml⁻¹, 450°C

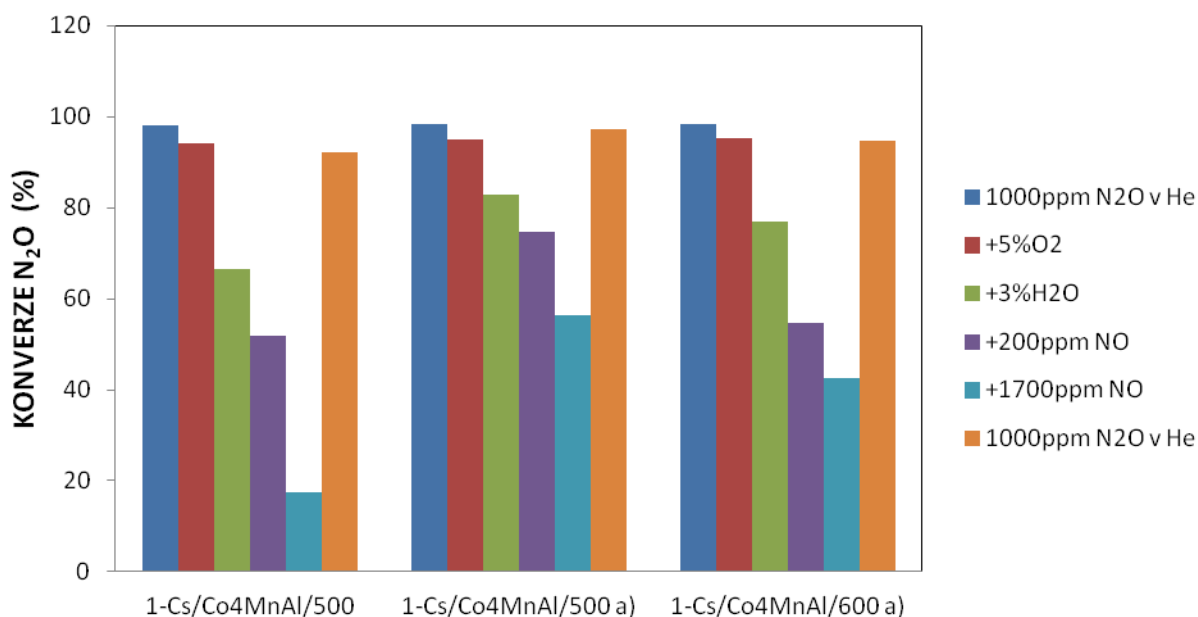
Všeobecně z obrázku 27 lze říci, že přidávání O₂, O₂+H₂O, O₂+H₂O+NO do vstupní směsi snížilo aktivitu katalyzátoru ve všech případech. Katalyzátor bez impregnace měl odolnost vůči inhibičním složkám téměř vždy nejmenší, po vypnutí všech inhibujících složek ve vstupní směsi se aktivita katalyzátoru bez impregnace ani po hodině nevrátila na původní hodnotu, kterou měla před puštěním inhibujících látek do vstupní směsi. Druhým v pořadí „nejslabším“ katalyzátorem vůči inhibici byl 1-Cs/Co₄MnAl/500. Naopak jako nejlepší by mohl být považován katalyzátor 2-Cs/Co₄MnAl/500, na kterém byla ve vstupní směsi obsahující nejvíce inhibujících složek dosažena konverze N₂O téměř 53%. Negativní účinek kyslíku se na aktivitě katalyzátorů projevoval jen zlehka, což souhlasí i s prací Nayeema Pasha [14], který sledoval výraznější pokles aktivity katalyzátoru, až když ve vstupní směsi byla obsažena s kyslíkem i vodní pára. V našich měřeních rozkladu N₂O na katalyzátorech s obsahem cesia, vodní pára ve směsi s kyslíkem na vstupu do reaktoru neznamenal výrazné snížení aktivity katalyzátorů. Kromě vzorků 1-Cs/Co₄MnAl/500 a neimpregnovaného vzorku se u ostatních držela konverze N₂O nad hranici 90%. Oxid

dusnatý o koncentraci 200 ppm ve směsi s kyslíkem a vodní párou již znatelně oslabil aktivitu katalyzátoru při rozkladu N_2O , kdy konverze N_2O jednotlivých vzorků klesla na hodnotu okolo 70%, u vzorku 1-Cs/Co4MnAl/500 klesla ještě níže na 52%. Při koncentraci 1700 ppm oxidu dusnatého ve směsi s kyslíkem a vodní párou nejvyšší konverze N_2O dosahoval vzorek 2-Cs/Co4MnAl/500. Konkrétní hodnoty vypočtených konverzí N_2O pro měření cesiem dopovaných katalyzátorů v přítomnosti inhibujících plynů jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11- Data k obrázku č.27 Závislost konverze N_2O na složení vstupní směsi pro jednotlivé vzorky impregnované Cs z CsNO_3

Podmínky	Co4MnAl	1-Cs/Co4MnAl/500	2-Cs/Co4MnAl/500	3-Cs/Co4MnAl/500	4,9-Cs/Co4MnAl/500
1000ppm N_2O v He	97,7	98,1	98,0	98,1	98,0
+5% O_2	88,1	94,0	-	97,4	97,3
+3% H_2O	27,6	66,4	92,4	95,2	96,0
+200 ppm NO	24,5	51,9	78,0	70,4	71,8
+1700 ppm NO	20,0	17,5	52,8	37,4	36,4
1000 ppm N_2O v He	92,2	92,0	98,2	98,1	98,0

Výsledky rozkladu N_2O na vzorcích s obsahem 1% hmotnostní Cs přichystaných z uhličitanů jsou na obrázku 28. Pro srovnání je zde také vzorek se stejným hmotnostním obsahem cesia připravený z dusičnanu (1-Cs/Co4MnAl/500).



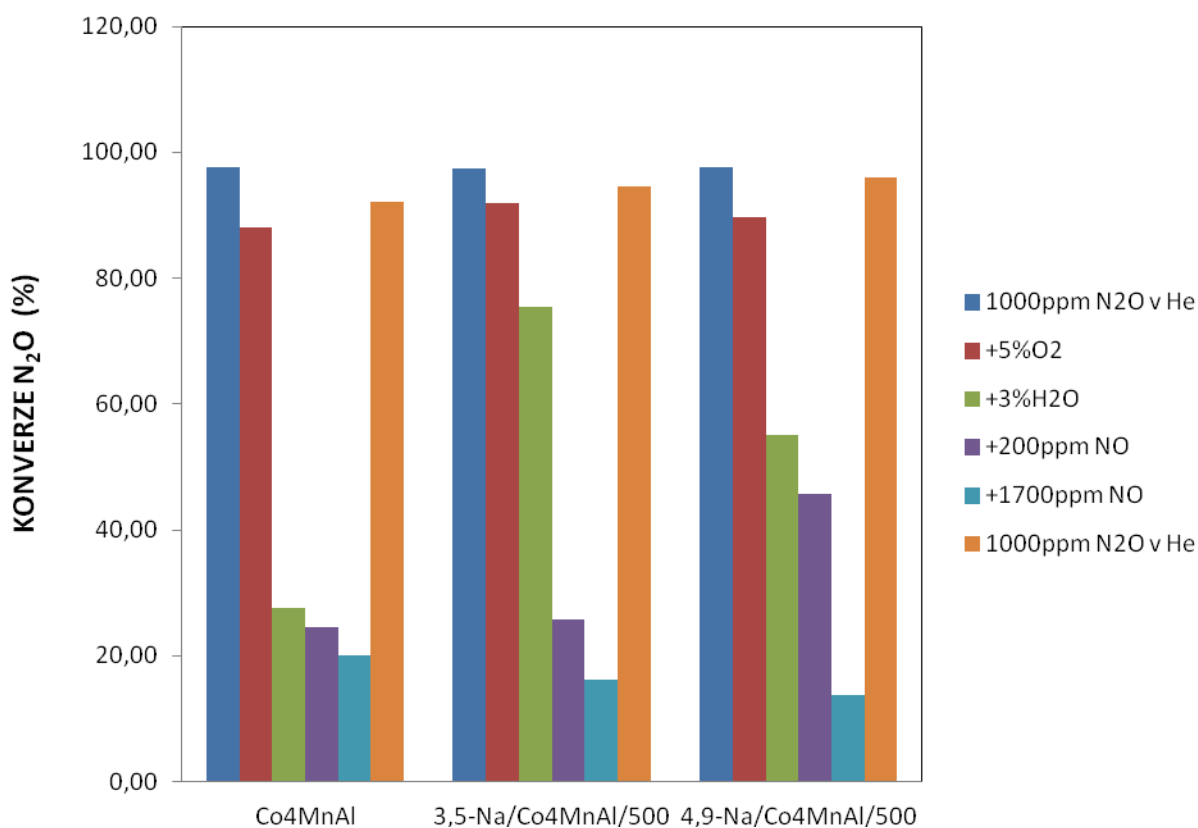
Obrázek 28- Závislost konverze N_2O na složení vstupní směsi pro jednotlivé vzorky Co_4MnAl impregnované Cs z Cs_2CO_3 . Podmínky: prostorový čas $0,003 \text{ g.min.ml}^{-1}$, 450°C

Vidíme, že oba dva vzorky z uhličitanu dosahovaly vyšších konverzí N_2O než vzorek přichystaný z dusičnanu. Tento trend odpovídá i chování uhličitanových vzorků v inertu, kde dosahovaly mírně vyšších konverzí N_2O . Rozdíl v chování je patrný už když vstupní plyn obsahoval kyslík a vodní páru. Konverze N_2O u uhličitanových vzorků se pohybovala kolem 80%, kdežto vzorek z dusičnanu dosahoval konverze N_2O pod 70%. Vzorek z uhličitanu kalcinovaný při 500°C s označením 1-Cs/ $Co_4MnAl/500^a$) snášel přítomnost 200 ppm oxidu dusnatého poměrně lépe (dosahoval konverzi N_2O takřka 75%) než vzorek kalcinovaný při 600°C 1-Cs/ $Co_4MnAl/600^a$) a vzorek přichystaný z dusičnanu 1-Cs/ $Co_4MnAl/500$. Zbylé dva vzorky měly konverzi N_2O okolo 50%. Navýšení koncentrace oxidu dusnatého z 200 ppm na 1700 ppm snížilo nejvíce aktivitu katalyzátoru 1-Cs/ $Co_4MnAl/500$ a to pod hranici 20%. Vzorky přichystané z uhličitanu udržely konverzi N_2O nad hranicí 40%, vzorek 1-Cs/ $Co_4MnAl/500^a$) dokonce 56%. Lze tedy říci, že vhodnější sůl pro impregnaci Co_4MnAl cesiem byl Cs_2CO_3 . Vyšší teplota kalcinace ovlivnila schopnost katalyzátoru spíše negativně. V posledních sloupcích histogramů vidíme konverzi N_2O , kdy ve vstupní směsi bylo jen 1000 ppm N_2O v He zhruba po 1 hodině od měření v přítomnosti inhibujících plynů. Aktivita katalyzátorů se téměř vrátila do hodnot konverzí N_2O jako před měřením v přítomnosti inhibujících složek. Konkrétní hodnoty konverzí N_2O vypočtené z výsledků měření jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12- Data k obrázku č.28 Závislost konverze N_2O na složení vstupní směsi pro jednotlivé vzorky impregnované Cs z Cs_2CO_3

Podmínky	1-Cs/Co4MnAl/500	1-Cs/Co4MnAl/500 ^{a)}	1-Cs/Co4MnAl/600 ^{a)}
1000 ppm N_2O v He	98,1	98,2	98,4
+5% O_2	94,0	94,9	95,3
+3% H_2O	66,4	82,7	77,0
+200 ppm NO	51,9	74,6	54,6
+1700 ppm NO	17,5	56,3	42,4
1000 ppm N_2O v He	92,0	97,1	94,5

Obrázek 29 nám ukazuje konverze N_2O na vzorcích impregnovaných Na při postupném připouštění inhibujících složek do vstupní směsi. Překvapivě největší konverze N_2O 20% v přítomnosti všech inhibujících složek vykazoval vzorek bez impregnace Co4MnAl.



Obrázek 29- Závislost konverze N_2O na složení vstupní směsi pro jednotlivé vzorky Co4MnAl impregnované Na z NaNO_3 . Podmínky: prostorový čas 0,003 g.min. ml^{-1} , 450°C

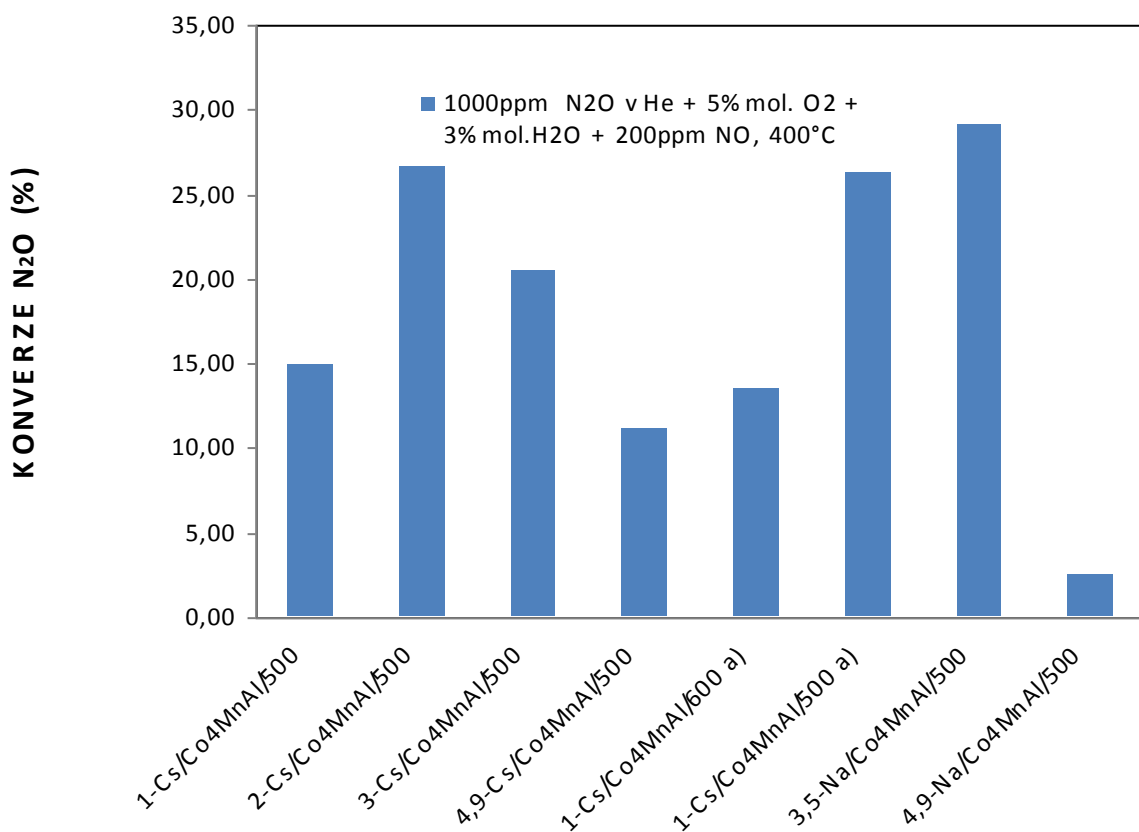
Vliv samotného kyslíku na aktivitu katalyzátorů není příliš velký, vzorky dosahovaly konverze N_2O kolem 90%. Vpuštění vodní páry s kyslíkem do vstupní směsi již ovšem mnělo za následek větší snížení aktivity katalyzátorů. Nejvyšší pokles konverze N_2O o 50% se projevil u katalyzátoru Co4MnAl. Naopak nejmenší pokles konverze N_2O byl u vzorku 3,5-Na/Co4MnAl/500 a činil 15%. Oxid dusnatý o koncentraci 200 ppm ve vstupní směsi společně s kyslíkem a vodní párou měl největší negativní účinek na katalyzátor 3,5-Na/Co4MnAl/500 kdy snížil jeho aktivitu o 50%. Zajímavým se může zdát, že inhibiční efekt oxidu dusnatého na vzorek 4,9-Na/Co4MnAl/500 neměl tak drastické dopady jako na vzorek 3,5-Na/Co4MnAl/500 a konverze N_2O se udržela na 45%, což je oproti ostatním katalyzátorům zhruba o 20% více. Jak bylo zmíněno již výše, při zvýšení koncentrace oxidu dusnatého z 200 ppm na 1700 ppm si nejlépe vedl vzorek bez impregnace, naproti tomu vzorky impregnované Na měly výslednou konverzi N_2O okolo 15%. Po vystavení vzorku všem těmto inhibičním složkám, byla opět změřena jejich aktivita, kdy ve vstupní směsi byl jen N_2O v He. Aktivita všech katalyzátorů se vrátila po 1 hodině téměř k původním hodnotám. Konkrétní vypočtené hodnoty konverzí N_2O , z kterých byly histogramy na obrázku 29 sestrojeny, jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13- Data k obrázku č. 29 Závislost konverze N_2O na složení vstupní směsi pro jednotlivé vzorky impregnované Na z NaNO_3

Podmínky	Co4MnAl	3,5-Na/Co4MnAl/500	4,9-Na/Co4MnAl/500
1000ppm N_2O v He	97,7	97,4	97,6
+5% O_2	88,1	91,9	89,6
+3% H_2O	27,6	75,3	55,0
+200ppm NO	24,5	25,7	45,7
+1700ppm NO	20,0	16,1	13,8
1000ppm N_2O v He	92,2	94,6	96,0

Všechny vzorky byly rovněž testovány při teplotě 400°C kdy vstupní směs obsahovala 1000 ppm N_2O v He + 5%mol. O_2 + 3%mol. H_2O + 200 ppm NO. Výsledky těchto měření jsou znázorněny v obrázku 30. Žádný z námi připravených vzorků nepřekonal za těchto podmínek hranici 30% konverze N_2O . Nejvyšší konverze N_2O při takto nastavených podmínkách vykazoval vzorek 3,5-Na/Co4MnAl/500, naopak nejnižších konverzi N_2O dosáhl rovněž katalyzátor dopovaný sodíkem 4,9-Na/Co4MnAl/500. Vzorky dopované cesiem dosahovaly konverzi N_2O v rozmezí mezi výsledky vzorků dopovaných sodíkem. Nejvyšších konverzí N_2O ze vzorků s cesiem dosáhly katalyzátory 2-Cs/Co4MnAl/500 a

1-Cs/Co₄MnAl/500^{a)}. Ze všech tří vzorků se stejným obsahem cesia 1% hmot. nejvyšší konverze N₂O dosáhl katalyzátor 1-Cs/Co₄MnAl/500^{a)}, což je v souladu i s měřeními při 450°C a za stejných procesních podmínek.



Obrázek 30- Závislost konverze N₂O na druhu katalyzátoru. Podmínky: prostorový čas 0,003 g.min.ml⁻¹, 400°C

Vypočtené hodnoty konverzí N₂O z měření jsou uvedeny v tabulce 14.

Tabulka 14- Data k obrázku č.30 Závislost konverze N₂O na druhu katalyzátoru

Vzorek	Konverze N ₂ O (%)
1-Cs/Co ₄ MnAl/500	14,9
2-Cs/Co ₄ MnAl/500	26,5
3-Cs/Co ₄ MnAl/500	20,4
4,9-Cs/Co ₄ MnAl/500	11,1
1-Cs/Co ₄ MnAl/600 ^{a)}	13,5
1-Cs/Co ₄ MnAl/500 ^{a)}	26,3
3,5-Na/Co ₄ MnAl/500	29,1
4,9-Na/Co ₄ MnAl/500	2,4

6 ZÁVĚR

Úkolem této diplomové práce bylo optimalizovat obsah cesia a sodíku jako promotoru na směsném oxidickém katalyzátoru Co-Mn-Al určeném pro rozklad oxidu dusného při teplotě využitelné pro praktické aplikace, tedy v rozmezí 300 až 450°C a zároveň tak, aby aktivita katalyzátoru vydržela i v přítomnosti kyslíku, vodní páry a oxidu dusnatého.

Impregnací Co-Mn-Al oxidu roztokem CsNO_3 byly připraveny katalyzátory s obsahem 1, 2, 3 a 4,9% hm. cesia. Katalyzátory impregnované Cs_2CO_3 měly obsah cesia 1% hmotnostní, a byly kalcinovány při teplotě 500 a 600°C. Připraveny byly i katalyzátory impregnované NaNO_3 , které měly obsah sodíku 3,5 a 4,9% hmotnostních.

K charakterizaci vzorků byla využita chemická analýza, teplotně programovaná redukce vodíkem, rentgenová difrakční analýza, SEM-EDAX a analýza porézní struktury, z které jsme se dozvěděli specifický povrch katalyzátorů, objem mesoporů a průměr pórů katalyzátorů. Specifický povrch nemodifikovaného Co-Mn-Al oxidu byl $92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Impregnace cesiem nezpůsobila významné změny měrného povrchu a velikosti pórů, zatímco impregnace sodíkem vedla ke snížení měrného povrchu. Z chemické analýzy plyne, že obsah Cs na povrchu katalyzátorů odpovídal obsahu vypočtenému při impregnaci katalyzátorů. Katalyzátory s obsahem sodíku měly obsah Na významně vyšší, než byl vypočten. Z mapování povrchů impregnovaných katalyzátorů Co_4MnAl metodou SEM-EDAX bylo zjištěno, že u vzorků se sodíkem došlo k nerovnoměrné impregnaci částic. Z výsledků teplotně programované redukce lze říci, že s rostoucím obsahem cesia se teplota maxima vysokoteplotního píku posunovala do vyšších teplot.

Aktivita katalyzátorů pro rozklad N_2O v inertním prostředí byla experimentálně studována při prostorovém čase $0,001 \text{ g.min.ml}^{-1}$, kdy vstupní proud obsahoval 1000 ppm N_2O v He, v teplotním režimu začínajícím na 450°C a po 30°C klesající až k 300°C. Ať už byl impregnován Co_4MnAl cesiem nebo sodíkem, bylo zvýšení aktivity katalyzátoru pro rozklad N_2O jednoznačné. Všechny vzorky s cesiem vykazovaly v inertu vyšší aktivitu pro rozklad N_2O oproti katalyzátorům s obsahem sodíku. Konverze N_2O rostla se zvyšujícím se hmotnostním obsahem cesia.

Rovněž byl sledován rozklad N_2O na vzorcích impregnovaných uhličitou a dusičnou solí cesia. Při experimentu rozkladu N_2O v inertu nebyly zjištěny významné rozdíly v aktivitě. Vliv kalcinační teploty mezi vzorky impregnovanými Cs_2CO_3 , se projevoval především při

nižších teplotách (pod 400°C). Vzorek kalcinovaný při 600°C dosahoval o zhruba 10% nižších konverzí N₂O oproti vzorku kalcinovanému při 500°C.

Všechny vzorky byly podrobeny také rozkladu N₂O v přítomnosti inhibujících složek (vodní pára, kyslík a oxid dusnatý). Testování probíhalo při dvou teplotách 450 a 400°C a prostorovém čase 0,003 g.min.ml⁻¹. Nejvyšších konverzí N₂O při 450°C a vstupní směsi obsahující 1000 ppm N₂O v He, 5%mol. O₂, 3%mol. H₂O, 1700 ppm NO dosáhly katalyzátory 2-Cs/Co₄MnAl/500 a 1-Cs/Co₄MnAl/500^{a)}. Oba tyto katalyzátory dosáhly přes 50% konverze N₂O v daných podmínkách. Ani jeden z těchto katalyzátorů přitom nedosahoval při měřeních v inertním plynu vyšších konverzí N₂O oproti ostatním katalyzátorům. Nemůžeme tedy říci, že chování katalyzátorů v procesních podmínkách lze jednoznačně posoudit podle chování v inertním plynu. Vzorky impregnované uhličitánovou solí dosáhly oba dva vyšší konverze N₂O než vzorek o stejném obsahu Cs přichystaný z dusičnanové soli. Aktivita katalyzátorů se po přerušení připouštění inhibujících složek vrátila po jedné hodině u všech katalyzátorů téměř na původní hodnotu, tedy nad hranici 90% konverze N₂O.

Vzorky s obsahem sodíku 3,5 a 4,9% hmotnostních při rozkladu N₂O za podmínek 1000 ppm N₂O v He, 5%mol. O₂, 3%mol. H₂O, 1700 ppm NO při 450°C nedopadly nijak zvlášť dobře. Ani jeden z těchto vzorků nepřekonal hranici 20% konverze N₂O. Během měření při 400°C v podmínkách 1000 ppm N₂O v He, 5%mol. O₂, 3%mol. H₂O, 200 ppm NO dosáhl nejvyšší konverze N₂O vzorek 3,5-Na/Co₄MnAl/500 a dále vzorky 2-Cs/Co₄MnAl/500 a 1-Cs/Co₄MnAl/500^{a)}. Lze tedy říci, že za nižších teplot v procesních podmínkách jsou vhodnější vzorky s obsahem sodíku, nicméně dosažená konverze je velmi závislá na množství Na, bereme-li v potaz, že vzorek 4,9-Na/Co₄MnAl/500 vykazoval v měřeních při 400°C nejnižší konverze N₂O. Při vyšších teplotách v procesních podmínkách je ovšem zřejmé, že vhodnější vzorky jsou s obsahem cesia, nejlépe pak z uhličitánových solí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KRAMLICH, J.C. a W.P. LINAK. Nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1994, vol. 20, p.149-202.
- [2] - , E., J.M. SÁNCHEZ-HERVÁS a J. OTERO-RUIZ. Catalytic reduction of nitrous oxide by hydrocarbons over a Fe-zeolite monolith under fluidised bed combustion conditions. *Applied Catalysis B*. 2004, vol.50, p.195-206
- [3] OBALOVÁ, L. *Materiály na bázi hydrotalcitu pro katalytický rozklad N₂O*. Ostrava: VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ-TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, 2008. ISBN 978-80-248-1884-9.
- [4] YAN, L., X. ZHANG a T. REN. Superior performance of nano-Au supported over Co₃O₄ catalyst in direct N₂O decomposition. *Chemical Communications (Cambridge, England)*. 2002, vol. 8, p.860-861.
- [5] ELECTO, E.S.L. a K.R. SALOMON. Estimate of ecological efficiency for thermal power plants in Brazil. *Energy Conversion and Management*. 2005, vol. 46, p.1293-1303.
- [6] KAPTEIJN, F., J. RODRIGUEZ-MIRASOL a J.A. MOULIJN. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Applied Catalysis B*. 1996, vol.9, p.25-64
- [7] DICKINSON, R.E. a R.J. CICERONE. Future global warming from atmospheric trace gases. *Nature*. 1986, vol.319, p.109-115.
- [8] SKIBA, U., I.P. MCTAGGART a SMITH. Estimates of nitrous oxide emissions from soil in the UK. *Energy Conversion and Management*. 1996, vol. 37, p.1303-1308.
- [9] KOLINOVÁ, K. *Katalytický rozklad N₂O v simulovaných procesních podmínkách*. Ostrava, 2003. Diplomová práce. VŠB-TU. Vedoucí práce Prof.L. Obalová.
- [10] WÓJTOWICZ, M.A., J.A. MOULIJN a J.R. PELS. The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion. *Fuel*. April 1995, vol.74, p.507-516.
- [11] HUSSAIN, M., D. FINO a N. RUSSO. N₂O decomposition by mesoporous silica supported Rh catalysts. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, vol.211–212, p.255-265.
- [12] RUIZ-MARTÍNEZ, E., J.M. SÁNCHEZ-HERVÁS a J. OTERO-RUIZ. Effect of operating conditions on the reduction of nitrous oxide by propane over a Fe-zeolite monolith. *Applied Catalysis B*. 2005, vol.61, p.306-315.
- [13] WANG, Y., J. ZHANG a J. ZHU. Experimental research on catalytic decomposition of nitrous oxide on supported catalysts. *Energy Conversion and Management*. 2009, vol.50, p.1304-1307.

- [14] PASHA, N., N. LINGAIAH a N. SESHU BABU. Studies on cesium doped cobalt oxide catalysts for direct N_2O decomposition in the presence of oxygen and steam. *Catalysis Communications*. 2008, vol.10, p.132-136.
- [15] STELMACHOWSKI, P., G. MANIAK a A. KOTARBA. Strong electronic promotion of Co_3O_4 towards N_2O decomposition by surface alkali dopants. *Catalysis Communications*. 2009, vol. 10, p.1062-1065.
- [16] STELMACHOWSKI, P., F. ZASADA a G. MANIAK. Optimization of multicomponent cobalt spinel catalyst for N_2O abatement from nitric acid plant tail gases: Laboratory and pilot plant studies. *Catalysis Letters*. 2009, vol.130, p.637-641.
- [17] XIAO-LING, X., X. XIU-FENG a G. ZHANG. Preparation of Co-Al mixed oxide-supported gold catalysts and their catalytic activity for N_2O decomposition. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2007, vol.37, p.595-600.
- [18] ABU-ZIED, B.M. Nitrous Oxide Decomposition over Alkali-Promoted Magnesium Cobaltite Catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 2011, vol.32, p.264-272.
- [19] CENTI, G., S. PERATHONER a F. VAZZANA. Novel catalysts and catalytic technologies for N_2O removal from industrial emissions containing O_2 , H_2O and SO_2 . *Advances in Environmental Research*. 2000, vol.4, p.325-338.
- [20] YAMADA, K., S. KONDO a K. SEGAWA. Selective catalytic reduction of nitrous oxide over Fe-ZSM-5: the effect of ion-exchange level. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000, vol. 35-36, p. 227-234.
- [21] SATSUMA, A., H. MAESHIMA a K. WATANABE. Effect of methane and oxygen on decomposition of nitrous oxide over metal oxide catalysts. *Catalysis Today*. 2000, vol.63, p.347-353.
- [22] CHANG, Y.F., J.G. MCCARTY a E.D. WACHSMAN. Effect of ruthenium-loading on the catalytic activity of Ru-NaZSM-5 zeolites for nitrous oxide decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1995, vol. 6, p. 21-33.
- [23] LI, Y. a J.N. AMOR. Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1992, vol.1, p. L21-L29.
- [24] HAMADA, H., Y. KINTAICHI a T. YOSHINARI. Performance of solid acid type catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons and alcohols. *Catalysis Today*. 1993, vol.17, p.111-119.
- [25] MURAMATSU, H., K. TOKURA a T. MORI. Inhibitory effect of oxygen on catalytic removal of nitrous oxide with methane. *Energy Conversion and Management*. 1997, vol.38, p.1399-1403.
- [26] OHNISHI, CH., K. ASANO a S. IWAMOTO. Alkali-doped Co_3O_4 catalysts for direct decomposition of N_2O in the presence of oxygen. *Catalysis Today*. 2007, Vol.120, p.145-150.

- [27] ASANO, K., C. OHNISHI a S. IWAMOTO. Potassium-doped Co_3O_4 catalyst for direct decomposition of N_2O . *Applied Catalysis B*. 2008, vol.78, p.242-249.
- [28] CHENG, H., Y. HUANG a A. WANG. N_2O decomposition over K-promoted Co-Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors. *Applied Catalysis B*. 2009, vol.89, p.391-397.
- [29] LLOYD, Jonathan, Grigorii LEV a Alison LIANA. GENERAL ELECTRIC COMPANY. *Catalyst system and method for the reduction of NO.sub.x* [patent]. United States. 8062991. Udeleno November 22, 2011. Dostupné z: <http://patft.uspto.gov>
- [30] YUSUKE, Naraki, Ariga KOU a Aoyama HIDEKAZU. TOSOH CORPORATION. *Nitrogen oxide-reducing catalyst and method for reducing nitrogen oxide* [patent]. United States. 7794680. Udeleno September 14, 2010 . Dostupné z: <http://patft.uspto.gov>
- [31] MEINHARD, Schwefer, Maurer RAINER a Thomas TUREK. UHDE GMBH. *Method for the removal of No.sub.x and N.sub.2O from the tail gas in nitric acid production* [patent]. United States. 7485276. Udeleno February 3, 2009. Dostupné z: <http://patft.uspto.gov>
- [32] SCHWEFER, Meinhard. UHDE GMBH. *Catalyst for decomposing N_2O , its use and method for the production thereof* [patent]. United States. 6890499. Udeleno May 10, 2005. Dostupné z: <http://patft.uspto.gov>
- [33] VERHAAK, M., J. F. M. STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND. *Reduction of N_2O emissions* [patent]. United States. 6872372. Udeleno March 29, 2005 . Dostupné z: <http://patft.uspto.gov>
- [34] CHEN, James, Pascaline TRAN a Michael DURILLA. BASF CORPORATION. *Selective catalytic reduction of N.sub.2O* [patent]. United States. 7951742. Udeleno May 31, 2011. Dostupné z: <http://patft.uspto.gov>
- [35] SCHWEFER, Meinhard, Rainer MAURER a Thomas TUREK. UHDE GMBH. *Removal of laughing gas in nitric acid production* [patent]. United States. 7906091. Udeleno March 15, 2011. Dostupné z: <http://patft.uspto.gov>
- [36] KOCH, T., A. E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY . *Production of nitric oxide* [patent]. 5478549. Udeleno December 26, 1995 . Dostupné z: <http://patft.uspto.gov>
- [37] CHROMČÁKOVÁ, Ž. *Katalyzátory s nízkým obsahem aktivních složek*. ostrava, 2011. Diplomová práce. VŠB-TU. Vedoucí práce Prof.L.Obalová.
- [38] Mineralogie: Metody výzkumu struktur minerálů. VÁVRA, V. a LOSOS. ÚSTAV GEOLOGICKÝCH VĚD, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita. [online]. Brno [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm#5.2.2.2

- [39] KARÁSKOVÁ, K. *Směsné oxidy s obsahem kovových promotorů pro katalytický rozklad N_2O* . Ostrava, 2011. Disertační práce. VŠB-TU. Vedoucí práce Prof.L.Obalová.
- [40] KOMÁREK, J. *Atomová absorpční spektrometrie*. Brno: Masarykova univerzita v Brně, 2000. 85 s. ISBN 80-210-2500-X.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1-Závislost konverze N_2O ...	14
Obrázek 2-Teplotní závislost konverze N_2O ...	15
Obrázek 3-Závislost konverze N_2O na teplotě při různém poměru Cs/Co...	16
Obrázek 4-Závislost konverze N_2O na teplotě...	16
Obrázek 5-Teplotní závislost konverze N_2O v inertním prostředí...	17
Obrázek 6-Teplotní závislost konverze N_2O na 1,1% Au/Co-Al...	18
Obrázek 7-Teplotní závislost konverze N_2O na Na/Co-Al katalyzátoru...	19
Obrázek 8-Teplotní závislost konverze N_2O na Co-Al oxidu s obsahem...	19
Obrázek 9-Teplotní závislost konverze N_2O na $MgCo_2O_4$...	20
Obrázek 10-Teplotní závislost konverze N_2O na Al_2O_3 ...	21
Obrázek 11-Teplotní závislost konverze N_2O katalyzátoru Rh1-ZA110...	22
Obrázek 12-Závislost teploty 50% konverze N_2O na molárním poměru Na/Co...	23
Obrázek 13-Teplotní závislost konverze N_2O na molárním poměru K/Co...	24
Obrázek 14-Teplotní závislost konverze N_2O na molárním poměru K/Co...	25
Obrázek 15-Závislost T_{50} na molárním poměru K/Co...	26
Obrázek 16-Teplotní závislost konverze N_2O katalyzátoru 0,04K/CoAl-500...	27
Obrázek 17-Schematické znázornění aparatury pro měření...	37
Obrázek 18-TPR spektrum směsného oxidického...	42
Obrázek 19-RTG difraktogram 1-Cs/Co ₄ MnAl/500 ^{a)} a 1-Cs/Co ₄ MnAl/600 ^{a)} ...	43
Obrázek 20-Distribuce částic kobaltu, hliníku, manganu a kyslíku...	45
Obrázek 21-Distribuce cesia a sodíku impregnovaných na Co ₄ MnAl...	46
Obrázek 22-Teplotní závislost konverze N_2O na katalyzátoru...	47
Obrázek 23-Teplotní závislost konverze N_2O na katalyzátoru...	49
Obrázek 24-Teplotní závislost konverze N_2O pro katalyzátory 1-Cs/Co ₄ MnAl...	50
Obrázek 25-Teplotní závislost konverze N_2O na katalyzátor Co ₄ MnAl...	51
Obrázek 26-Porovnání teplotní závislosti konverze N_2O ...	52
Obrázek 27-Závislost konverze N_2O na složení vstupní...	54
Obrázek 28-Závislost konverze N_2O na složení vstupní směsi...	56
Obrázek 29-Závislost konverze N_2O na složení vstupní směsi...	57
Obrázek 30-Závislost konverze N_2O na druhu katalyzátoru...	59

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1-Antropogenní zdroje N ₂ O (převzato z lit. [9])	12
Tabulka 2-Přehled vzorků.....	33
Tabulka 3-Chemické složení a porézní struktura katalyzátorů.....	41
Tabulka 4-Výsledky TPR modifikovaných směsných oxidických katalyzátorů	42
Tabulka 5-Výsledky chemické analýzy vzorků... ..	44
Tabulka 6-Data k obrázku č.22. Teplotní závislost konverze N ₂ O... ..	48
Tabulka 7-Data k obrázku č.23. Teplotní závislost konverze N ₂ O... ..	49
Tabulka 8-Data k obrázku č.24. Teplotní závislost konverze N ₂ O... ..	50
Tabulka 9-Data k obrázku č.25 Teplotní závislost konverze N ₂ O... ..	51
Tabulka 10-Data k obrázku č.26. Porovnání teplotní závislosti konverze N ₂ O... ..	53
Tabulka 11-Data k obrázku č.27 Závislost konverze N ₂ O na složení... ..	55
Tabulka 12-Data k obrázku č.28 Závislost konverze N ₂ O na složení... ..	57
Tabulka 13-Data k obrázku č. 29 Závislost konverze N ₂ O na složení... ..	58
Tabulka 14-Data k obrázku č.30 Závislost konverze N ₂ O na druhu katalyzátoru.....	59